

Humboldt-Universität zu Berlin

DISSERTATION

**Neuartige photoschaltbare Makrocyclen
und Pseudorotaxane auf Acridanbasis**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von
Frau Dipl.-Chem. Marzena Maria Orda-Zgadaj
geboren am 16. Juli 1973 in Jawor (Polen)

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin: Prof. Dr. J. Mlynek
Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät: Prof. T. Buckhout, PhD

Gutachter: 1. Prof. Dr. H.-W. Abraham
 2. Prof. Dr. O. Seitz
 3. Dr. Ch. A. Schalley

eingereicht: 15.02.05
Datum der Promotion: 03.05.05

In der vorliegenden Arbeit wurde die photochemische Bildung der Acridiniumionen in einem Pseudorotaxan und die daraus resultierende Transformation der Lichtenergie in die Translationsenergie, was als erster Schritt in Richtung der molekularen Maschinen angesehen wird, untersucht. 9-Phenyl-9-hydroxyacridan unterscheidet sich in ihrer Lichtabsorption, Molekülgeometrie und Elektronen-Donatorstärke gravierend von den korrespondierenden Acridiniumionen. Die Änderung der elektronischen Eigenschaften bei der Umwandlung der Acridane- in die Acridinium ist daher potentiell nutzbar, um nichtkovalente Bindungskräfte in supramolekularen Einheiten zu beeinflussen. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Erschließung eines neuen Zugangs zu linearen und makrocyclischen Systemen, die als Strukturelement eine Acridaneinheit besitzen. Die Makrocyclen mit elektronenreichen 9-Phenylacridanbausteinen wurden unter high-dilution-Bedingungen erhalten. Bei der Photoanregung wurden unter Abspaltung von Methoxidionen die elektronenarmen korrespondierenden Acridiniummakrocyclen gebildet. Die Photoheterolyse findet in alkoholischen Lösungsmitteln, Acetonitril und in Toluol statt. Die Lebensdauer des Acridiniummethoxids kann durch Mischen des Alkohols mit dem Acetonitril gesteuert werden. Auch nach zehn Schaltzyklen ist keine Ermüdung des Systems festzustellen. Als molekulare Fäden kommen für die neuen Makrocyclen entweder Moleküle mit elektronenarmen Erkennungstationen für die Acridanverbindungen oder elektronenreiche Erkennungsstationen für die Acridiniumringe in Frage. Es wurden zahlreiche Untersuchungen zur Komplexierung der neuen Makrocyclen mit Hilfe der spektroskopischen Titrationen durchgeführt. Dabei wurde das photoschaltbare Pseudorotaxan gefunden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer langlebiger Photoschalter optimiert und mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie wurde die durch Licht injizierte molekulare Bewegung beobachtet.

Acridane, Acridiniumionen, Makrocyclen, Pseudorotaxan, molekulare Photoschalter, supramolekulare Chemie

For this work we have examined the photolytic formation of acridinium ion within pseudorotaxanes and the resulting transformation of light energy into translational movement. This can be regarded as the first step towards (creating a) molecular machine. 9-phenyl-9-methoxyacridane distinguishes itself from its corresponding acridinium ions in terms of light absorption, shape, and electronic donor strength. The acridane can be regarded as candidates for photoswitching supramolecular units, because they can be transformed into positively charged acridinium ions. These ions generate an electron acceptor from an electron donor. The object of the following thesis is the development of a new synthetic approach to linear or macrocyclic systems, which contain acridane as a structural element. Macrocycles with electron-rich 9-phenyl-9-methoxyacridan units were prepared under high dilution conditions. The acridinium macrocycles are generated by photoheterolysis of this methoxy derivative, which has a thermal response to acridane macro cycles, thus closing the switching cycle. Heterolytic photodissociation occurs in alcohols, acetonitrile and toluene. Mixing alcohol with acetonitril can control the lifespan of the acridinium methoxide. Even after 10 switching cycles the system seemed unaffected. The molecular thread and macrocycles must be complementary in that they can interact by attracting forces, through generating an electron acceptor from an electron donor. The complex formation of acridan macrocycles with electron acceptor molecular thread was studied using spectrophotometric titration. As a result, photoswitchable pseudorotaxane was formed between acridan crown ethers and (2,2-bipyridine) molecular thread. In the context of this research, we have found that such a transformation is possible. A new, durable photoswitch has been developed, and using the ^1H -NMR-spectroscopy, we observed the molecular movement, which was made visible through the application of light.

acridane, acridinium ions, macrocycles, pseudorotaxane, molecular photoswitch supramolecular chemistry

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2000 bis Januar 2005 am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Abraham angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Abraham für die interessante Themenstellung, die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, sowie für die motivierende Unterstützung eigener Ideen.

Meinen Kollegen danke ich für das nette Arbeitsklima und ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Insbesondere danke ich:

- Chem.-Ing. Sabine Jacob für die gute Zusammenarbeit
- Herrn Dr. Lutz Grubert, Frau Dipl. Chem. Sabina Lutze, Herrn Dr. Sebastian Schmidt-Schäffer und Herrn Dipl. Chem. Matthias Fehlinger für die Durchsicht dieser Arbeit und konstruktiven Ratschläge
- Den Praktikanten: Stefanie Kessel, Heike Rohde, Sebastian Tschersich, Alexander Bunge und Stefan Schlegel für ihren Beitrag zu dieser Arbeit
- Frau Chem.-Ing. Karin Buck und Frau Dr. Magdalena Karanik für ihre Unterstützung während der gesamten Zeit
- Bedanken möchte ich mich weiterhin bei den analytischen Abteilungen der Humboldt Universität. Besonders danke ich Herrn Dr. C. Mügge von der NMR-Abteilung sowie Frau Dipl. -Ing. A. Thiesies und Herrn Dipl. -Ing. W.-D. Bloedorn für die engagierte und geduldige Arbeit. Herrn Dr. B. Ziemer und Frau P. Neubauer für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen meiner Kristalle, Herrn Dr. M. v. Löwis für die Aufnahme von Massenspektren.

1. ALLGEMEINER TEIL	8
1.1. Prinzipien der Selbstorganisation	8
1.2 Strategien der Rotaxansynthesen.....	9
1.3 Bekannte photoschaltbare Verbindungen.....	11
1.3.1. Photoschaltbare Rotaxane.....	11
1.3.2. Anwendungsgebiete der photoschaltbaren Rotaxane	12
1.4. Heterolytische Photodissoziation.....	14
1.5. Ziel der vorliegenden Arbeit.....	18
2. SYNTHSEDESIGN DER POTENZIELLEN MOLEKULAREN ACRIDANPHOTOSCHALTER.....	19
2.1. Chemie der Acridine	20
2.2. Synthese der Acridongerüste.....	22
2.2.1. Ullmann-Reaktion	24
2.2.2. Synthese von 2,7-Dimethoxy-10H-acridin-9-on (37) und 2,3-Dimethoxy-10H-acridin-9-on (36)	26
2.2.3. Die N-Alkylierung der Acridone	28
2.2.4. Synthese von 2,7-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on (42) und 2,3-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on (41)	29
2.3. Synthese von Acridanfäden	30
2.3.1. 2,7-Bis-{2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-9-phenyl-9,10-dihydro -acridin-9-ol – Einstationfäden (50)	30
2.3.2. Synthese von 2,7-Bis-{2-[2-(2-phenyloxy-(4-prop-1-ol)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-9-phenyl-9-methoxyacridan – Dreistationen-Fäden (56)	31
2.3.3. Komplexierungsuntersuchungen an Fäden 49, 50, 55 und 56	33
2.3.4. 10-Methyl-9-(4-{2-[2-(2-phenoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-phenyl)-9,10-dihydro-acridin-9-ol (62)....	34
2.4. Synthese der Acridanmakrocyclen	37
2.4.1. Spacersynthesen	37
2.4.2. Synthese der Acridonmakrocyclen.....	39
2.4.3. Synthese der Acridanderivaten	45
2.4.4. Konformation der Acridiniummakrocyclen 85 und 86.....	51
2.5. Synthese und Eigenschaften der Akzeptorfäden	55
3. KOMPLEXIERUNGSUNTERSUCHUNGEN MIT ACRIDIUM- BZW. ACRIDANMAKROCYCLEN	58
3.1. Komplexierungsversuche mit Makrocyclen der Hohlraumgröße: [28]-Krone[6] (85) bzw. (91) und [34]-Krone[8] (86) bzw. (92)	58
3.2. Komplexierungsversuche mit Kronenether 93	59
3.3. Komplexierungsversuche mit Makrocyclen der Hohlraumgröße 24C8	60
3.3.1. Bis-2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethanol-bipyridinium Bistosylat (96).....	61
3.3.2. N,N'-Dimethyl-N-ethyl-2-ol-N-ethoxy-2-ethoxy-2-ethoxy-2-hydroxyammonium Tosylat (98).....	61
3.3.3. 1,1'-1,4-phenylen-bis(methylen)bis-4,4'-bipyridinium Bis(hexafluorophosphat) (100)	62
3.3.4. 1,2-Bis(bipyridinium)ethan Bistetrafluoroborat (97c).....	62
3.4. Temperaturabhängige Messungen der Komplexe.....	75
3.5. Untersuchungen der Pseudorotaxanen mittels NOE-Effekte	76

3.6. Zusammenfassung der Komplexierungsversuche	79
4. ROTAXANSYNTHESEN.....	80
4.1. Vergleich der NMR-Daten des Pseudorotaxans P1 und des Rotaxans 108	84
4.2. NMR-Daten des Rotaxans 109 im Vergleich zum freien Faden 114 und freien Ring 74.....	85
4.3. Vergleich der NMR- Daten des Pseudorotaxans P2 und des Rotaxans 109	86
4.4. NMR-Daten des Einstrangrotaxans 112	86
5. PHOTOCHEMIE DER ACRIDANE	89
5.1. Wahl der Abgangsgruppe	89
5.2. Lösungsmiteleinflüsse auf die thermische Rekombination.....	90
5.3. Reproduzierbarkeit der Photoreaktion	95
5.4. Photochemische Reaktion der Acridanmakrocyclen.....	95
5.4.1. UV-Vis-Spektroskopie	95
5.4.2. Statische-Fluoreszenz-Spektroskopie	96
5.5. Ringe mit zwei Acridaneinheiten	98
5.6. Photochemie des Pseudorotaxans.....	101
5.7. Zeitaufgelöste Untersuchungen	102
5.8. Suche nach alternativen Schaltern.....	106
6. SPEKTREN IN ABHÄNGIGKEIT VON VERSCHIEDENEN IONEN	109
7. ZUSAMMENFASSUNG	111
8. AUSBLICK	114
9. EXPERIMENTELLER TEIL	116
9.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen.....	116
9.2. Spacersynthesen.....	120
9.3. Synthesen der Acridonbausteinen.....	127
9.4. Synthese der Acridonfäden und Acridonmakrocyclen	137
9.5 Synthesen der Acridiniumderivaten	148
9.6 Synthesen der Acridanderivaten	168
9.7. Synthesen der Akzeptorfäden.....	181
9.7. Synthesen der Akzeptorfäden.....	181
9.8. Rotaxansynthesen	187

10. LITERATURVERZEICHNIS.....	192
11. ANHANG.....	199
11.1. NMR-Titrationen.....	199
11.2. Die K_a- und ΔG°-Werte des Pseudorotaxans P2 in Nitromethan [D₃] in Abhängigkeit von der Temperatur.....	202
11.3. Kristallstrukturdaten.....	203
11.3.1. Kristallstruktur des Pseudorotaxans P2	203
11.3.1. Kristallstruktur des 10-Methyl-9-phenyl-acridinium Hexafluorophosphat 25d.....	214

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
ACN	Acetonitril
ber.	berechnet
ca.	circa
CIS	Complexation induced shift
COSY	Correlated Spectroscopy (korreliertes Experiment)
ct	Charge Transfer
BPP34C10	Bis(p-phenylen-34-krone-10)
CPPP-4PF6-	Cyclobis(paraquat-para-phenylen)-tetrakisheptafluorophosphat
DB24C8	Dibenzo-24-Krone-8
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortion-less Enhancement by Polarization Transfer (NMR)
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Δ	thermische Energie
EI	Elektronenstoßionisation
EtOH	Ethanol
ESI	Elektrospray Ionisation
eq	Äquivalent
gef.	gefunden
h	Stunden
$h\nu$	Photonische Energie
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
HRMS	Hochauflöste Massenspektroskopie
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
K _a	Assotiationskonstante
M ⁺	Molekülpeak
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
mmol	Millimol
MS	Massenspektroskopie
MTBE	Methyl-tert.-butylether

m/z	Masse/Ladung
nm	Nanometer
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie
NOE	Nuclear-Overhauser-Effekt
ppm	Parts per million
RT	Raumtemperatur (25 °C)
R _f	Retentionsfaktor
R _t	Retentionszeit
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Ts	Tosylrest
UV	Ultravioletter Bereich des elektromagnetischen Spektrums
vgl.	Vergleiche
VIS	Sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
wäßr.	wässrig
z.B.	zum Beispiel

1. Allgemeiner Teil

1.1. Prinzipien der Selbstorganisation

Die Natur bildet mit Hilfe von selbstorganisatorischen Prozessen eine beeindruckende Vielfalt an Strukturen und Funktionen. Ein Beispiel hierfür ist der Aufbau der DNA-Doppelhelix, in deren Komponenten Informationen gespeichert werden: zwei komplementäre Oligonucleotide erkennen sich gegenseitig und durch Assoziation komplementärer Basenpaare wird eine Doppelhelix gebildet. Dieser Vorgang wird als self-assembly^[1], bzw. Selbstassoziation^[2] bezeichnet und führt zur Zusammenlagerung einzelner Komponenten durch nichtkovalente Wechselwirkungen zu einer größeren Struktur oder Einheit. Bei Anwendung der Prinzipien der Selbstorganisation in der chemischen Synthese, ergeben sich im Vergleich zur klassischen Chemie völlig neue Synthesemöglichkeiten und bisher unbekannte Produktklassen werden zugänglich.

Die Nutzung molekularer Erkennungsphänomene zur Steuerung von Reaktivität und Selektivität ist eines der anspruchsvollen Ziele der Supramolekularen Chemie. Mit Hilfe der supramolekularen Chemie können unter anderen folgenden Strukturen dargestellt werden (Abbildung 1), die wegen ihrer Komplexität oft Trivialnamen erhalten haben.

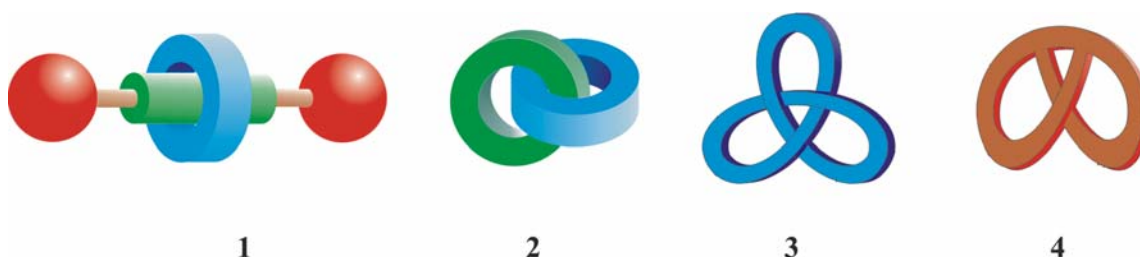


Abbildung 1: Supramolekulare Strukturen: **1** Rotaxan, **2** Catenan, **3** Knoten, **4** Brezel

Die Strukturen sind durch Ausnutzung nichtkovalenter Wechselwirkungen zugänglich. Bei der Synthese dieser Strukturen wird der leichte Auf- und Abbau der Untereinheiten ausgenutzt. Der gesamte Selbstorganisationsprozess ist selbstkontrollierend und selbstkorrigierend. Zielstrukturen entstehen dadurch mit einer hohen Präzision. Da die ausgenutzten nichtkovalenten Bindungen eine wesentlich schwächere Bindungskraft als kovalente Bindungen besitzen, müssen in den gebildeten Aggregaten große Oberflächen zueinander komplementär sein. Durch die daraus resultierende große Anzahl dieser schwächeren und reversiblen Wechselwirkungen wird das Zielmolekül stabilisiert. Damit eine erfolgreiche Synthese gewährleistet werden kann, müssen die bindenden Wechselwirkungen genügend Energie liefern, um den Entropieverlust, der durch die Organisation der supramolekularen Struktur entsteht, zu kompensieren.

1.2 Strategien der Rotaxansynthesen

Ein Beispiel für supramolekulare Strukturen sind die Rotaxane, die als Prototypen von Schaltern und Maschinen auf molekularem Niveau betrachtet werden. Die Bezeichnung „Rotaxane“ wurde 1967 von G. Schill^[3] kreiert.

Allgemein bestehen Rotaxane aus einem Makrocyclus (Ring), der auf einem linearen Molekül (Faden) aufgefädelt worden ist und dessen Abfädeln durch große Endgruppen (Stopper) aufgrund von sterischen Wechselwirkungen verhindert wird. Der Ring rotiert um den Faden und kann sich entlang des Fadens bewegen (Abbildung 2).

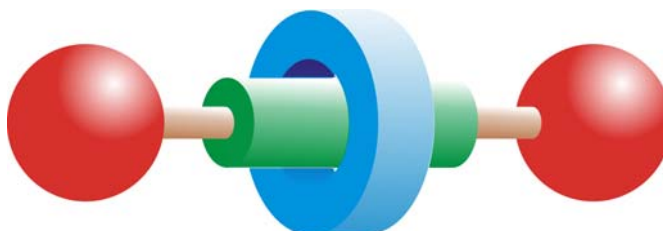


Abbildung 2: Schematische Struktur eines Rotaxans

Besteht das Rotaxan aus einem Stabmolekül und einem aufgefädelten Ringmolekül, wird es als [2]-Rotaxan bezeichnet. Mit jedem weiteren Ring erhöht sich die Zahl in den eckigen Klammern ([n]-Rotaxan). Man kann auch mehrere cyclische Komponenten auf einen Faden auffädeln und sogenannte Polyrotaxane^[4] erzeugen. Diese haben auf dem Gebiet der Materialforschung großes Interesse hervorgerufen, da sie andere Eigenschaften als herkömmliche Polymere^[5] besitzen. Sie könnten z. B. als Sensoren auf molekularer Ebene eingesetzt werden.

Die erste Direktsynthese eines Rotaxans wurde von Schill und Zollenkopf entwickelt^[6]. Die Herstellung erfolgte über aufwendige organische Synthesen mit sehr geringen Ausbeuten. Über die Zwischenstufe eines fadenförmigen Moleküls, welches einen aufgefädelten, kovalent gebundenen Ring trug, wurden die Bindungseinheiten vom Ring zum Faden gelöst und auf diese Weise ein Rotaxan erhalten.

Deutliche Verbesserungen der Ausbeuten von Rotaxansynthesen wurden durch Ausnutzung der Selbstorganisation erzielt, die auf der molekularen Erkennung von Faden und Makrocyclus beruht. Die ungewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Rotaxanen werden durch das Fehlen kovalenter Bindungen zwischen cyclischer und linearer Komponente bestimmt.

In den letzten Jahren wurden drei moderne Methoden für Rotaxansynthesen entwickelt, die in Abbildung 3 schematisch dargestellt sind. Beim Einfädeln (Threading) werden Makrocyclus, Faden und Stopper vorgelegt, wobei zunächst intermediär ein Pseudorotaxan gebildet wird. Dieses wird durch Bindung der Stoppermoleküle abgefangen. Beim Aufgleiten (Slipping) hingegen wird der Faden mit den Stoppern separat synthetisiert und erst anschließend wird der Ring zugefügt. Bei dieser

Variante darf die Aktivierungsenergie nicht zu groß sein, um das sterisch gehinderte Aufgleiten zu ermöglichen. Die dritte Möglichkeit ist das Clipping. Dabei wird der Faden durch den noch offenen Ring komplexiert und dieser danach geschlossen.

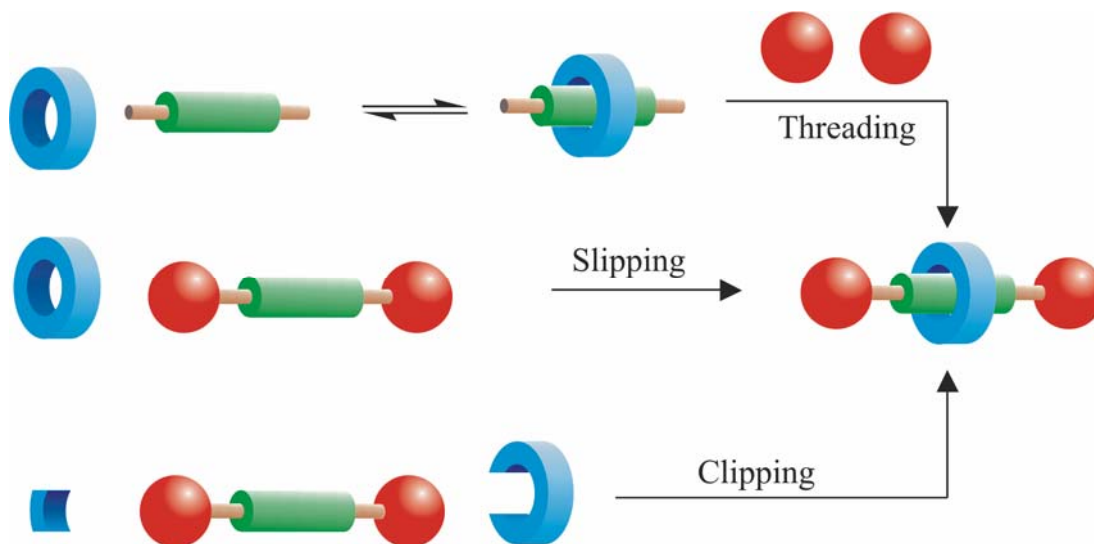


Abbildung 3: Mögliche Rotaxansynthesen

Um überhaupt eine Komplexierung zwischen Faden und Ring zu erreichen, können verschiedene Wechselwirkungen ausgenutzt werden.

In Betracht kommen:

π - π -Wechselwirkungen, bei denen die aromatischen Gastmoleküle sowohl π - π -Stapel- (face-to-face) als auch T-förmige (edge-to-face) Wechselwirkungen mit den aromatischen Einheiten der Wirtverbindung eingehen. Bei der face-to-face-Anordnung bilden zwei aromatische Partner - einer mit stark elektronenschiebenden, der zweite mit stark elektronenziehenden Gruppen - parallele Stapelkomplexe sowohl in Lösung als auch häufig in der Festphase. Die stärkste edge-to-face-Wechselwirkung wird beobachtet, wenn ein elektronenziehender Substituent das wechselwirkende H-Atom acidifiziert (größere positive Partialladung) und zugleich ein elektronenreicher Substituent die Basizität (π -Elektronendichte) des mit dem H-Atom wechselwirkenden Phenylringes erhöht. Zusätzlich zur Anziehung zwischen den partial positiv geladenen peripheren H-Atomen und dem endständigen aromatischen Ring wird der entscheidende Einfluss der Gesamtdipole ersichtlich^[7].

C-H/ π -Wechselwirkungen, d.h. anziehende Kontakte zwischen den π -Systemen von Arenen, Alkenen oder Alkinen und C-H-Gruppen von Kohlenwasserstoffen. Die C-H/ π -Wechselwirkung ist zwar weitaus schwächer (die Bindungsenergien in der Gasphase betragen -0.5 bis -1.5 kcal·mol⁻¹) als klassische H-Brücken, spielt aber dennoch in der Chemie und Biologie eine beachtliche strukturbestimmende und stabilisierende Rolle^[8, 9].

Elektronendonator/-akzeptor-Wechselwirkungen, nach der Definition^[10, 11] ist ein Charge-Transfer-Komplex (charge-transfer complex) ein Addukt, welches im Grundzustand eine Absorptionsbande infolge einer Ladungsübertragung zeigt. Die ct-Komplexe werden durch den Übergang von

Elektronen aus hoch liegenden, besetzten Molekülorbitalen des Donors in niedrig liegende, unbesetzte Molekülorbitale des Akzeptors stabilisiert^[12].

Kationen- π -Wechselwirkungen, die auf einer elektrostatischen Anziehung zwischen dem Kation und dem mit dem π -System assoziierten permanenten Quadrupolmoment beruhen^[13].

Wasserstoffbrückenbindungen wurden als eine Anordnung gemäß der Formel D-H \cdots A definiert, wobei der Donor D sowie der Akzeptor A elektronegative Atome wie z. B. N, O oder F sind. H-Brücken sind planar und erfordern eine zusätzliche Solvatisierung innerhalb der Ebene. Senkrecht zu dieser Ebene sind sie unpolar. Beispielsweise werden die häufig vorkommenden Wasserstoffbrücken N-H \cdots O mit etwa -5 bis -7 kcal·mol⁻¹ als mittelstark eingestuft^[14, 15].

koordinative Bindungen, die sich beispielsweise mit Hilfe von Kupfer-(I)-Salzen^[16] bei geeigneten Systemen ausbilden und für eine erfolgreiche Synthese genutzt werden können.

1.3 Bekannte photoschaltbare Verbindungen

Rotaxane und Catenane können als Prototypen molekularer Maschinen angesehen werden. Genauso wie makroskopische Maschinen benötigen molekulare Maschinen zum Arbeiten Energie. Aus mehreren Gründen ist Licht die Energieform, die für den Betrieb molekularer Maschinen am besten geeignet ist. Die Untersuchung molekularer Schalter gewann in den letzten Jahren große Bedeutung^[17-19]. Von besonderem Interesse sind photoschaltbare Systeme, weil die durch externe Lichuanregung bewirkte Umwandlung zwischen zwei Zuständen rasche und einheitliche Prozesse ermöglichen^[20, 21].

Ein sehr wichtiges Beispiel hierfür ist die Photosynthese, für die in den vergangenen Jahren supramolekulare Mimetika verwirklicht wurden^[22].

1.3.1. Photoschaltbare Rotaxane

Um eine gerichtete Bewegung zu erzeugen, müssen sowohl Faden als auch Ring mit Baueinheiten ausgestattet werden, die eine gezielte induzierbare Eigenschaftsänderung der Moleküle zulassen. Die Umorientierungsprozesse werden im Allgemeinen durch die Verschiebung von Komplexgleichgewichten verursacht. Die molekularen Bewegungen können sowohl durch Konformationsänderungen als auch durch die Modifikation elektrostatischer Anziehungs- und Abstoßungskräfte gesteuert werden.

Konformationsänderungen werden bei der photochemischen E/Z-Isomerisierung in Rotaxanen oder Catenanen ausgenutzt, um die Lichtenergie in mechanische Energie umzuwandeln. Als photoaktive Elemente werden beispielsweise Azobenzol^[23], Stilben^[24], Malein- oder Fumarsäurediamiden^[25] eingesetzt. Leigh et al. haben einen molekularen Shuttling-Prozess durch den Einbau von Fumarsäureamiden in Rotaxanen erreicht. Durch die E/Z-Photoisomerisierung^[26] oder durch die Diels-Alder- und retro-Diels-Alder-Reaktion^[27] (Abbildung 4) sind sie in der Lage, die Wasserstoffbrücken zu schalten. Die Photoisomerisierung des Fumarsäureamids zum Maleinamid ermöglicht die molekulare

Bewegung des Ringes von der grünen (Fumarsäureamid) auf die gelbe Station (Succinamidester). Durch die Reaktion mit Cyclopentadien in DMSO bei 353 K innerhalb von 18 h wurde die Bewegung des Ringes durch eine chemische Reaktion initiiert. Die retro-Diels-Alder-Reaktion (525 K und bei 10^{-2} Torr) bringt den Ring erfolgreich auf die Ausgangsposition.

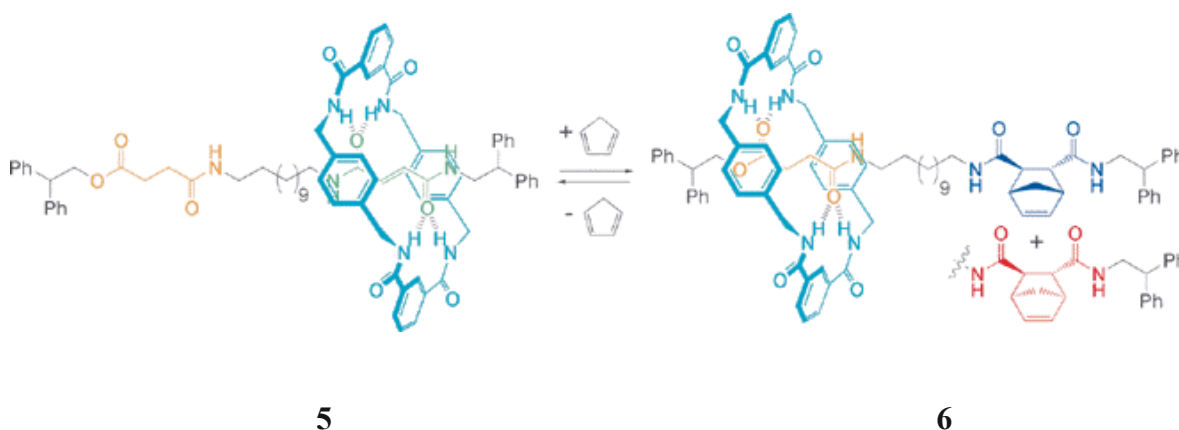


Abbildung 4:

Y. Tokunaga et al.^[28] verwendeten in einem Rotaxan die E/Z-Photoisomerisierung von Methylstilben als reversiblen end-closing-end-opening Prozess.

Kaifer et al.^[29] haben Rotaxane mit redoxaktiven 1,4-Phenyldiamin- oder 1,4-Benzidin-Einheiten aufgebaut.

Bei Rotaxanen von Banzani et al.^[30] wurde ein Elektronenakzeptorcyclophan mit Licht reduziert, was den molekularen Shuttleprozess erlaubte. Die Photoreaktion ist jedoch nicht sehr effektiv und erfordert einen Photosensibilisator sowie den Zusatz von Reduktionsmitteln.

In der Arbeitsgruppe Abraham wurde ein Photoschalter auf Cycloheptatrien- Tropyliumbasis entwickelt und in Rotaxane eingebaut. Durch Bestrahlung mit Licht einer spezifischen Wellenlänge wird eine diarylsubstituierte Cycloheptatrieneinheit^[31] in ein Tropyliumsystem umgewandelt. Dadurch wird dessen π -Donorfähigkeit stark verringert und ein aufgefädelter π -Akzeptorring bewegt sich zu einem dann stärkeren, zweiten π -Donor auf dem Faden. Ein solches mit zwei unterschiedlich starken Donoreinheiten ausgestattetes Rotaxan wird als Zwei-Stationen-Rotaxan bezeichnet, da sich der π -Akzeptorring nach Stimulation wie ein Zug zwischen zwei Bahnhöfen bewegen kann.

1.3.2. Anwendungsgebiete der photoschaltbaren Rotaxane

Die oben beschriebenen Schaltsysteme sind ein erster Schritt in Richtung multifunktionaler molekularer Maschinen, bei denen die durchgeführte Operation von der ausgewählten Anregung abhängt. Das nächste Ziel besteht darin, diese Systeme so weiter zu entwickeln, dass sie logische Funktionen auf makroskopischer Ebene durchführen und somit alltägliche Anwendungen finden können. "Die ersten Anwendungen sind wahrscheinlich schaltbare Oberflächen, die ihre Eigenschaften in Erwiderung auf spezifische Signale ändern"^[32].

In den letzten Jahren wurden große Fortschritte bei der Übertragung dieser Systeme auf die Festphase erzielt. So können Oberflächen aufgebaut werden, die auf äußere Signale reagieren. Diese Systeme könnten in hoch entwickelten nanotechnologischen Materialien eingesetzt werden.

Um eine steuerbare Oberfläche zu erzeugen, wurden die aus einer Azobenzoleinheit und einem Ferrocen-funktionalisierten β -Cyclodextrin (Fc- β -CD)-Ring bestehenden photoschaltbaren Rotaxane an der Oberfläche einer Goldelektrode befestigt^[33].

Pseudorotaxane mit reversibler elektrochemisch oder photochemisch induzierbarer Auffädung und Abfädung kommen dem Ziel einer steuerbaren Oberfläche schon recht nahe^[34]. Derartige Systeme können einen Weg zur Herstellung von responsiven Oberflächen öffnen, deren Eigenschaften und Funktion durch Bindung einer komplementären Verbindung aus einer Lösung gesteuert werden.

Beispielsweise entwickelten Willner et al.^[35, 36] photoisomerisierbare Oberflächen, die die Assoziation einer Spezies an einer Elektrode sowie ihre Dissoziation steuern können. Es wurden durch Photoisomerisierung eines immobilisierten Nitrospiropyranderivats an Goldelektroden Oberflächen erzeugt, die geladene Spezies in Lösung selektiv binden (Abbildung 5).

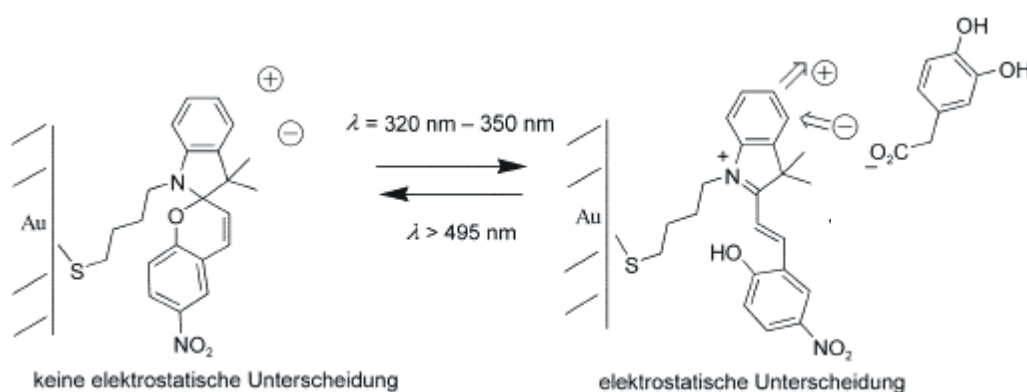


Abbildung 5:

Pseudorotaxane können zur Steuerung einer Oberflächenreaktion ausgenutzt werden. K. Kim et al.^[37] beeinflussten die Reduktion des $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ durch Aufbringen eines Pseudorotaxans auf einer Goldoberfläche. Die Diaminobutan-modifizierten Goldelektroden sind in der Lage, Cucurbituril CB[6]^[38] (Abbildung 6) zu komplexieren. Die Cucurbiturilpseudorotaxane sind sterisch so anspruchsvoll (Abbildung 6a), dass sie den Kontakt der $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ Anionen mit der Elektrodenoberfläche und letztendlich die Reduktion verhindern. Durch die Zugabe von Natronlauge wurde das Ausfädeln des Cucurbiturils initiiert. Die $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ Moleküle können jetzt problemlos die Elektrodenoberfläche erreichen (Abbildung 6b), so dass die Reduktion stattfinden kann. Durch Säurezugabe wird der Ausgangszustand wiederhergestellt.

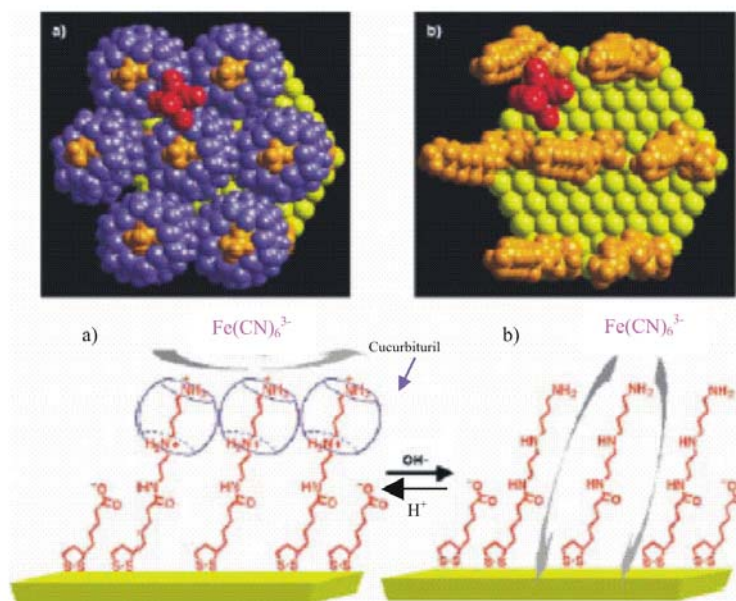


Abbildung 6:

Weitere Anwendungen von schaltbaren Rotaxanen gehen in Richtung molekularer Elektronik. Stoddart et al.^[39] entwickelten ein amphiphiles [2]Rotaxan mit einer 2D-Crossbar-Architektur von Mikrometer- und Nanometergroßen Mustern, die Speicher und logische Verknüpfungsfunktionen bilden. So konnte mit dem Rotaxan ein 64-Bit-RAM-Baustein hergestellt werden. In dieser Mikrometergroßen Vorrichtung sind die 64 Verbindungen der 2D-Crossbar-Anordnung einzeln ansprechbar. Mit dieser Methode könnten molekulare Computer aufgebaut werden.

Energie- und Ladungstransferprozesse spielen eine wichtige Rolle hinsichtlich des Einsatzes niedermolekularer bzw. polymerer organischer Materialien für optoelektronische Anwendungen. Beispielhaft seien organische Leuchtdioden oder die Entwicklung organischer Solarzellen genannt. Die Tauglichkeit dieser Materialien für bestimmte Anwendungen wird durch die Details der Energie- und Ladungstransferprozesse zwischen den beteiligten molekularen Bausteinen bestimmt.

1.4. Heterolytische Photodissoziation

Grundlage dieser Arbeit ist ein photochromes System. Photochromie^[40, 41] ist die reversible, durch sichtbares oder ultraviolettes Licht hervorgerufene Umwandlung einer chemischen Spezies in eine andere, die sich von der Ausgangsverbindung durch ihre Farbe (Absorptionsspektrum) unterscheidet. Die Rückreaktion kann durch Licht einer anderen Wellenlänge oder Wärme ausgelöst werden und spontan erfolgen^[42]. Die Photochromie organischer Verbindungen kann auf verschiedenen reversiblen Reaktionen beruhen. Die wichtigsten sind:

- heterolytische Spaltung (Ionenbildung),
- homolytische Spaltung (Radikalbildung),
- E/Z-Isomerisierung an einer Doppelbindung,
- Ringöffnung oder Ringbildung.

Da eine heterolytische Bindungsspaltung im Mittelpunkt dieser Arbeit steht, ist es nützlich, bekannte Beispiele für heterolytische Bindungsspaltungen zu erläutern.

In der Arbeitsgruppe Abraham wurde folgende Photoreaktion^[43] untersucht:

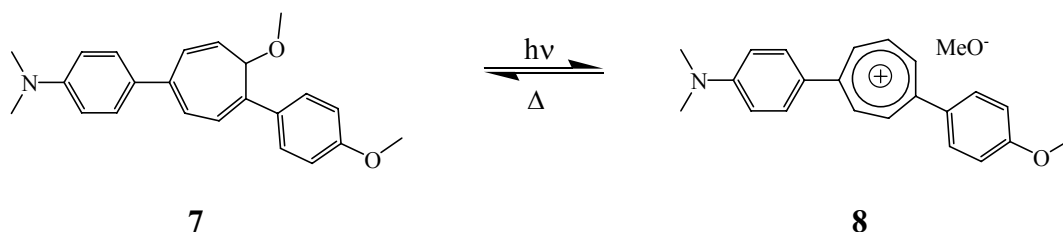


Abbildung 7:

Dieser Photoschalter besitzt den Vorteil, dass die Ladungsträgererzeugung effektiv abläuft und das Ionenpaar eine hohe Lebensdauer ($\tau = 14 \text{ s}$)^[44] besitzt, die von anderen Systemen nicht erreicht wird.

Heterolytische Spaltungen wurden in polaren Lösungsmitteln auch für 4-Halogen-(N-Methyl- oder N,N-Dimethyl)anilinen **9** beobachtet^[45] (Abbildung 8).

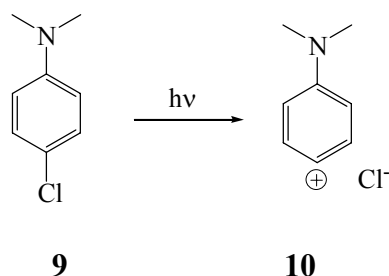


Abbildung 8:

Es sind Beispiele der C-S heterolytischen Bindungsspaltung^[46] (Abbildung 9) von S-[(4-chlorophenyl)methyl]ethylcarbamothioat **11** in Wasser bekannt. Ebenso, wie bei der heterolytischen C-O-Bindungsspaltung von Benzylacetaten oder Benzylpivalaten^[47], tritt hier als Konkurrenzreaktion die homolytische Bindungsspaltung auf, so dass die Reaktion für eine Photoschaltung nicht geeignet ist.

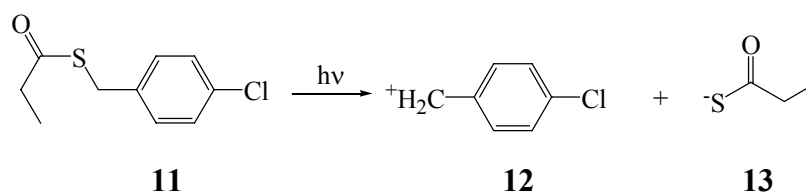


Abbildung 9:

Durch eine photolytische Spaltung des Vinylbromids **14** (Abbildung 10) entsteht ein Vinylkation **15**, das mittels Absorptionsspektroskopie und Änderung der Leitfähigkeit nachgewiesen wurde^[48, 49].

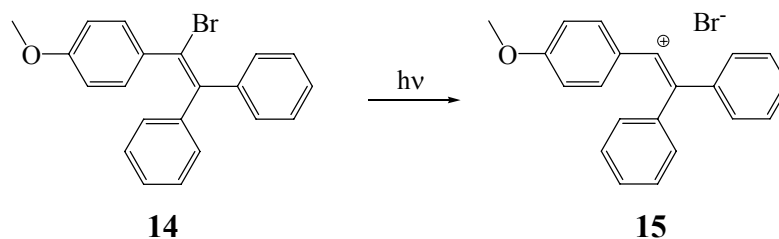


Abbildung 10:

Ein weiteres Beispiel ist die Erzeugung des Fluorenylkations **17** aus 9-Fluorenol **16** oder 9-Chlorfluoren^[50], dessen Lebensdauer in Wasser bei 22 ps liegt. Im Fall von 9-Fluorenol kommt es zu einer Wechselwirkung mit sehr polaren und aciden Lösungsmittelmolekülen. Dadurch wird die Heterolyse ermöglicht (Abbildung 11).

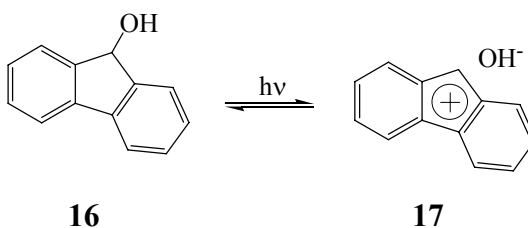


Abbildung 11:

Bei der Photoheterolyse von Tritylalkoholen ist es möglich, durch eine photochemische Reaktion den pH-Wert einer Lösung zu ändern. Beispielsweise wurde Malachitgrün **18** (Abbildung 12) für die photolytische Erzeugung von Hydroxidionen benutzt^[51].

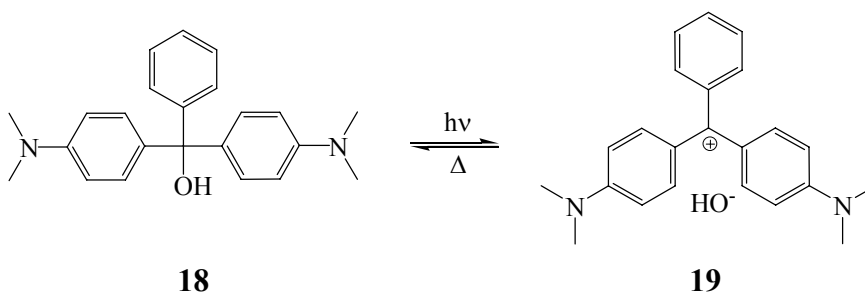


Abbildung 12:

Manring und Peters^[52] haben mit Hilfe zeitaufgelöster Spektroskopie die Lebensdauer des Kations **19** in Acetonitril auf 2 ns bestimmt.

Sowohl das 9-Phenylxanten-9-ol (Pixyl)^[53] **20** als auch das 9-Phenylthioxanthen-9-ol (S-Pixyl)^[54] **21** unterliegen einer photochemisch induzierten heterolytischen C-O-Bindungsspaltung^[55]. Die Photolyse des 9-Phenylxanten-9-ols **20** erfolgt durch Bestrahlung mit UV-Licht im neutralen Medium (Wasser/Acetonitril-Gemisch). Die Lebensdauer des Kations **22** beträgt 0.18 ns. Durch Säurezugabe kann die Lebensdauer bis auf 10 ns verlängert werden.

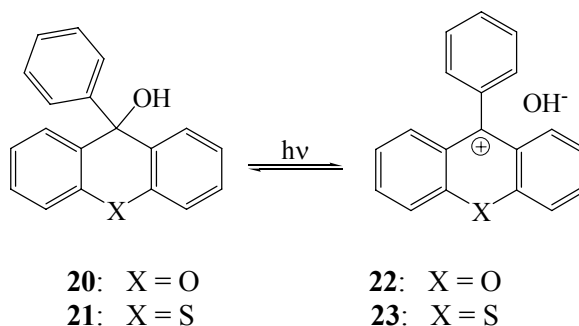


Abbildung 13:

Fréchet et al.^[56] benutzten Acridanderivate **24a** als Photoprecursoren für Hydroxidionen. Das gebildete Intermediat **25a** ist so stabil, dass es mit konventionellen spektroskopischen Methoden wie UV-Vis- und NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Eine bestrahlte Lösung zeigt auch nach 10 Stunden noch einen pH-Wert über 11. Das spricht für eine langsame thermische Rekombination der gebildeten Ionen.

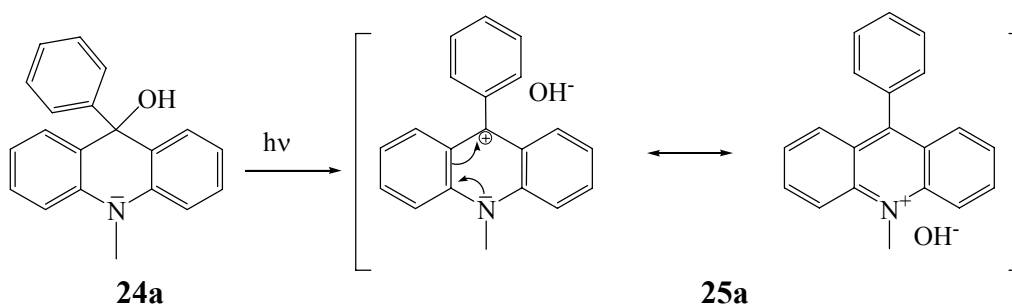


Abbildung 14: Photodissoziation des 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridans **24a** und aromatische Stabilisierung des 10-Methyl-9-phenylacridinium Hydroxids **25a**.

Allerdings wird das System von Fréchet et al.^[56] nur phänomenologisch behandelt, eine Aussage zur Rückreaktion wird nicht gemacht. Zur Photodissoziation von 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan **24a** existieren bereits Untersuchungen von Kuz'min et al.^[57], welche aber ebenfalls die Rückreaktion nicht untersucht haben.

10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan **24a**, das auch als ortho-Stickstoff-verbrücktes Derivat des Triphenylmethanols aufgefasst werden kann (Abbildung 14), ist für einen Photoschalter besonders geeignet. Im Vergleich zum Tritylkation, das sich ausschließlich über Mesomerieeffekte der Phenylringe stabilisiert, zeigt das gebildete Acridiniumion **25a** eine größere Stabilisierung, was durch die Bildung

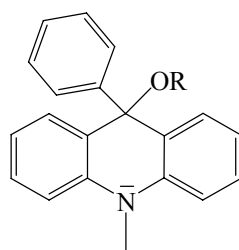
eines zusätzlichen aromatischen Systems zwischen den beiden flankierenden Phenylringen erklärt werden kann. Das zusätzlich in das aromatische System eingebaute Stickstoffatom ermöglicht die Verteilung der positiven Ladung über das gesamte System. Die Triebkraft liegt in der Erreichung der Aromatizität. Der Prozess ist reversibel. Die Rückreaktion erfolgt im Dunkel durch den nucleophilen Angriff von Hydroxidionen.

Das Donor-Akzeptor-System Acridan-Acridiniumsalz erfüllt die notwendigen Voraussetzungen, um als Photoschalter zu dienen, d.h. es wandelt sich durch einen externen Stimulus vollständig in eine zweite Spezies mit veränderten Eigenschaften um.

Im supramolekularen System, z. B. in einem Rotaxan oder Catenan, kann das Acridan als Donoreinheit fungieren und mit einem makrocyclischen Akzeptormolekül wechselwirken. Durch Transformation des 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridans **24a** in das korrespondierende Acridiniumsystem **25a** liegt ein potentiell Akzeptormolekül vor, das mit einem makrocyclischen Donormolekül wechselwirken könnte.

1.5. Ziel der vorliegenden Arbeit

Es besteht ein großer Bedarf an neuartigen Systemen, die eine photochemische Umwandlung zwischen stabilen Zuständen unterschiedlicher Donor- bzw. Akzeptorstärke ermöglichen und auf einfache Weise in supramolekulare Aggregate integrierbar sind. Als photochemisch schaltbare Einheit sollte deshalb in dieser Arbeit die 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan- **24a** oder 10-Methyl-9-methoxy-9-phenylacridan-Einheit **24b** eingesetzt werden (Abbildung 15).



24a: R = H

24b: R = Me

Abbildung 15:

Mit Experimenten zur heterolytischen Bindungsspaltung auf **24** basierenden Systemen soll die Grundlage für einen Photoschalter geschaffen werden, dessen beide Zustände eine möglichst große Lebensdauer aufweisen.

In Bezug auf das vorgestellte Konzept der photochemischen Transformation zwischen Acridanen und Acridiniumionen ergeben sich folgende Aufgabenstellungen für die vorliegende Arbeit:

- Die Suche nach den besten Bedingungen für die vollständige thermische Rekombination (Rückreaktion).
- Die Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Photoreaktion.
- Der Einbau des Photoschalters in Makrocyclen oder in molekulare Fäden.
- Die Untersuchung der strukturellen und konformativen Eigenschaften dieser Systeme.
- Die Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften der Acridan- und Acridiniumderivate, sowie die Optimierung der π - π -Wechselwirkungen.
- Die Untersuchung von Pseudorotaxanen und Bestimmung ihrer Komplexbildungskonstanten.
- Die Synthese eines Acridiniumrotaxans.
- Die Untersuchung der Photoschaltbarkeit des Pseudorotaxans.

2. Synthesedesign der potenziellen molekularen Acridanphotoschalter

Die besondere Herausforderung bei der Herstellung molekularer Maschinen liegt in der „Programmierung“ des Systems, d.h. in dem Design der Komponenten. Diese müssen in ihren Strukturen die notwendigen Informationen enthalten, die zur Konstruktion der gewünschten supramolekularen Architektur^[58] dienen. Da die Photoreaktion einen Donor in einen Akzeptor umwandelt, ist diese Art der Wechselwirkung beim Rotaxandesign zu beachten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einbau der photoschaltbaren Einheit **24** auf verschiedene Art und Weise realisiert. Um eine optimale Elektronendonator-akzeptor-Wechselwirkung mit potenziellen Fäden oder Ringen zu gewährleisten und diese zu untersuchen, wurden die Anknüpfungspositionen am Acridin folgendermaßen variiert (Abbildung 16).

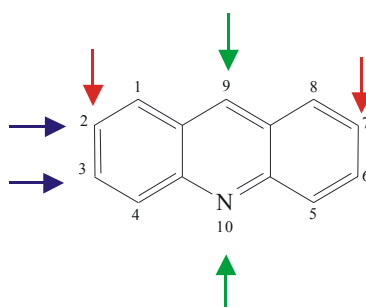


Abbildung 16:

Die Acridineinheit soll ein Bestandteil des molekularen Fadens und des Makrocyclus sein. Die Makrocyclen und fadenförmige Systeme wurden mit den Acridineinheiten entweder über die Positionen 9/10 (grüne Pfeile), 2/7 (rote Pfeile) oder 2/3 (blaue Pfeile) verknüpft. Die retrosynthetischen Überlegungen führten zu einem Konzept, das ausgehend von einem Acridinderivat

auf drei verschiedenen Wegen zum Acridanphotoschalter führen sollte (Abbildung 17).

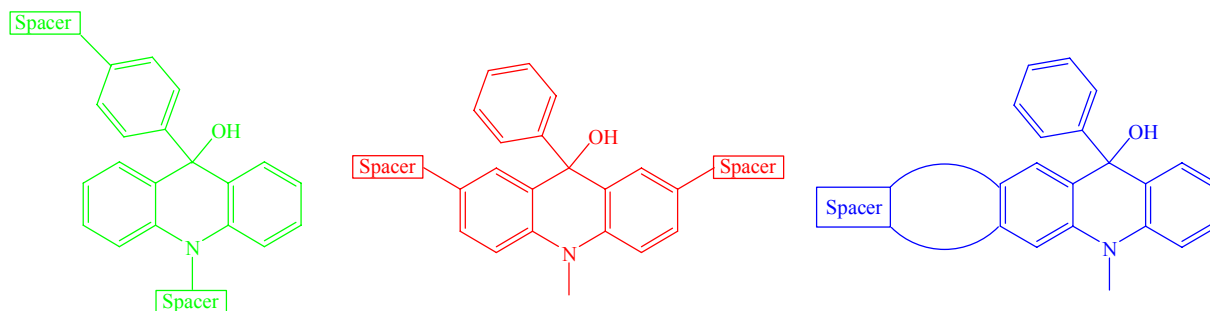


Abbildung 17:

Die aufgezeigten Systeme bringen eine Vielzahl möglicher retrosynthetischer Schnitte. Hierbei soll eine hohe Varianz der eingeführten Spacer durch die Nutzung einfacher Reaktionen zur Bindungsknüpfung ermöglicht werden.

Alle Strategien sollten zur Bildung der gewünschten Pseudorotaxane führen.

2.1. Chemie der Acridine

Für die Synthese der benötigten photoaktiven Acridinderivate gibt es eine Reihe an Möglichkeiten. Als Ausgangssubstanzen können sowohl Acridin, Acridon, 9-Chloracridin als auch Acridan (Abbildung 18) dienen.

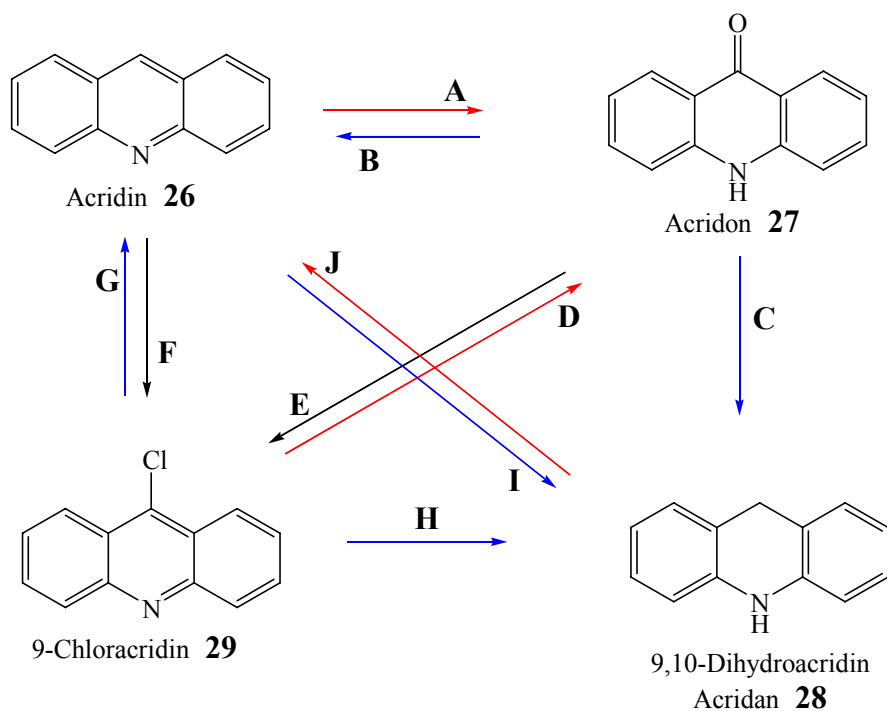


Abbildung 18: Zusammenstellung der verschiedenen Acridinderivate und ihrer Umwandlungsreaktionen. Blaue Pfeile bedeuten Reduktions-, rote Pfeile Oxidationsreaktionen.

Die Umwandlung einer Form in die andere ist mit folgenden Reagenzien möglich (Tabelle 1).

Tabelle 1:

A	Eisessig und Natriumdichromat; O ₂ mit t-BuOK in DMSO ^[59] ; Cobaltnitrat mit Calciumchlorid ^[60]
B	Glühen mit Zinkstaub; Natriumamalgam und Kaliumdichromat in Eisessig und Wasser ^[61] ; KCN
C	Natrium in Ethanol oder n-Pentanol ^[62] ; Natriumamalgam in Ethanol ^[63] ; Phenylphosphin ^[64]
D	80% Essigsäure mit HCl ^[65]
E	Phosphorpentachlorid; Phosphorylchlorid ^[66, 67] ; Thionylchlorid in DMF ^[68] ;
F	Dischwefeldichlorid ^[69]
G	Fe/HCl ^[70, 71] ; Toluol-4-sulfonsäurehydrazid CHCl ₃ mit HCl ^[72]
H	Raney-Nickel/KOH ^[73] ; Zink/HCl ^[70, 71]
I	molekulares Wasserstoff mit Katalysatoren Ru(II)/SiO ₂ ^[74] ; Raney-Nickel ^[75] ; NaCNBH ₃ , BF ₃ ·OEt ₂ ^[76] ; Pt/Al ₂ O ₃ ^[77] ; Natriumamalgam ^[78]
J	Schwefelsäure ^[79]

Eine allgemein anwendbare Methode zum Aufbau des Acridingerüsts ist die Ullmann-Reaktion (Abbildung 21). Hierbei entstehen zuerst bis-arylsubstituierte Amine. Diese können dann entweder zu Acridonen **27** oder 9-Chloracridinen **29** cyclisiert werden. Aufgrund des kürzeren Syntheseweges haben wir uns entschieden, mit Acridin-9-on **27** zu arbeiten. Um von Acridonen **27** zum 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan **24a** zu kommen, sind lediglich zwei synthetische Schritte nötig. Die Herstellung anderer Derivate erfordert einen deutlich höheren synthetischen Aufwand.

Acridon **27** als vinyloges Amid ist relativ stark basisch (pK_a ca. 10)^[80]. Das tautomere 9-Hydroxyacridin ist nicht nachweisbar^[81]. Es liegt vollständig in der nichtaromatischen Oxo-Form vor^[82] (Abbildung 19).

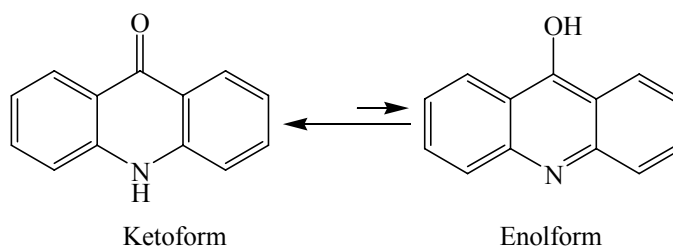


Abbildung 19:

2.2. Synthese der Acridongerüste

Die Acridine sowie Acridone lassen sich schwer gezielt funktionalisieren. Es ist bekannt^[83], dass die Bromierung wenig selektiv und mit schlechten Ausbeuten verläuft. Zur Herstellung speziell funktionalisierter Acridone ist man deshalb gezwungen, die Substituentenpositionen bereits in den Vorläufermolekülen festzulegen und dann die Ullmann-Reaktion durchzuführen.

Aufgrund der relativ harten Reaktionsbedingungen der Ullmann-Reaktion und der nachfolgenden Cyclisierung sind nur wenige funktionelle Gruppen zur Markierung der entsprechenden Positionen geeignet. In Frage kommen beispielsweise Methoxy- oder Methylderivate. Eigene Arbeiten zeigten, dass die spätere Funktionalisierung der Methylacridone nicht erfolgreich realisiert werden kann. Aus diesem Grund gingen wir zu den Methoxyderivaten über. Aufgrund der Verfügbarkeit der funktionalisierten Methoxyaromaten wurden die erforderlichen Bausteine 2,7-Dihydroxy-10-methylacridin-9-on **42** und 2,3-Dihydroxy-10-methylacridin-9-on **41** nach den bekannten Syntheseruten in 4 Schritten synthetisiert^[84-86] (Abbildung 20). Aus 2-Brom-5-methoxybenzoesäure **33** und p-Anisidin **31** entstand mittels Ullmann-Reaktion^[87] das Molekül **35**, welches ein Vorläufer des symmetrischen Derivates **37** ist. Analog wurde der unsymmetrische Baustein **34** aus 3,4-Dimethoxyanilin **30** und 2-Brombenzoesäure **32** synthetisiert. Die anschließende Cyclisierung mit Polyphosphorsäure lieferte die Acridongerüste **36** und **37**. Nachfolgende Methylierung mit Tetraethylammonium Hydroxid und Methyljodid führte zu den N-methylierten Methoxyderivaten **39** und **40**. Die Retro-Williamsson Ethersynthese ergab die gewünschten Zielprodukte **41** und **42**, die in die geplanten Ring- oder Fadensynthesen eingesetzt werden sollten.

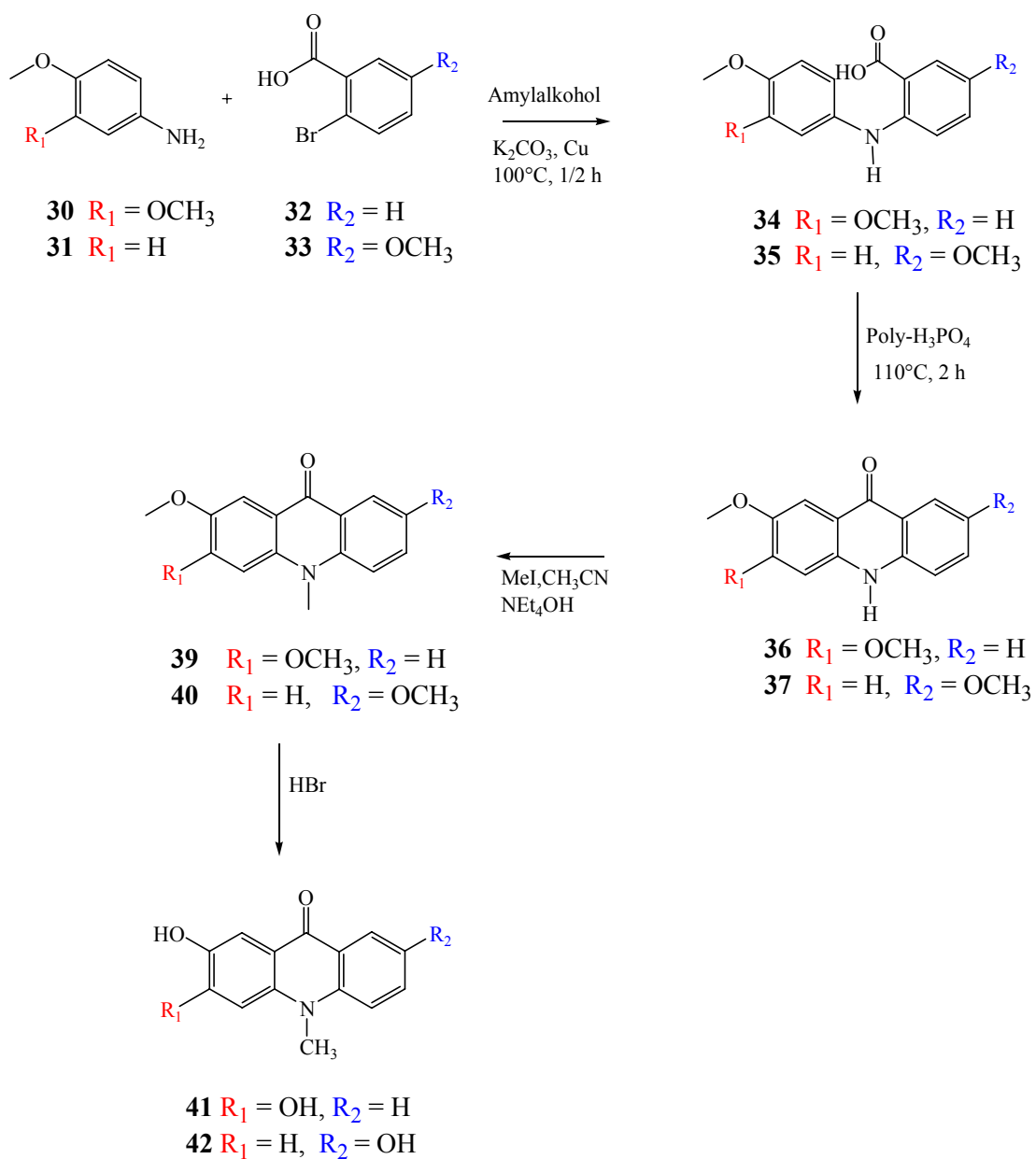


Abbildung 20: Synthese von Acridongerüsten.

Die Durchführung der einzelnen Reaktionen und die dabei aufgetretenen synthetischen Probleme werden in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben und diskutiert.

2.2.1. Ullmann-Reaktion

Das Wesentliche der Ullmann-Reaktion ist die Substitution eines Halogenatoms in einem Arylhalogenid durch ein Anilinderivat und die dadurch bedingte Kopplung zweier aromatischer Systeme über ein Stickstoffatom. Als Katalysator kommt hierbei elementares Kupfer zum Einsatz. Die Ullmann-Reaktion kann hinsichtlich der Substitutionsmuster auf zwei Wegen geführt werden (Abbildung 21:). Dabei befindet sich die Carboxylgruppe entweder in ortho-Position zum Halogenatom (Typ 1) oder in ortho-Position zur Aminogruppe (Typ 2).

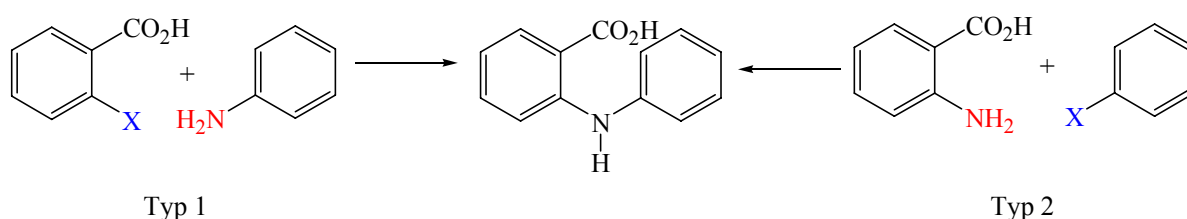


Abbildung 21:

Für das Derivat **35** (Abbildung 22:) wurde Typ 1^[88] als beste Variante gewählt. In diesem Fall wird der Halogenaromat in ortho-Position durch eine elektronenziehende Gruppe und das Anilin durch eine elektronenschiebende Gruppe substituiert.

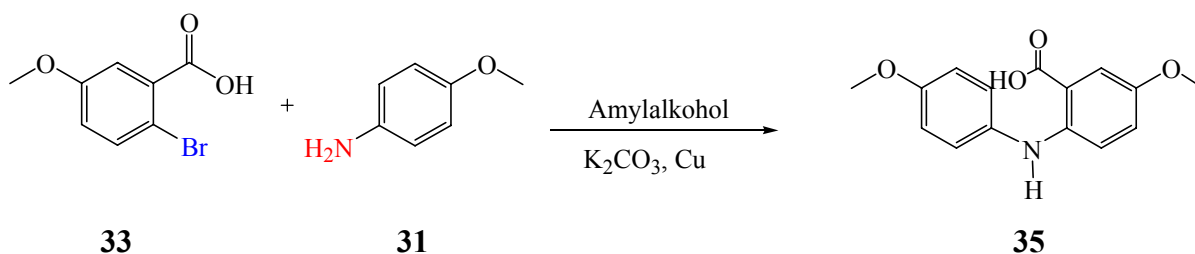


Abbildung 22:

In der Literatur^[87, 89, 90] wurde die Reaktion dieser Derivate mit Kupfer und Kupfer(I)-oxid im Verhältnis 10:1 beschrieben. Als Lösungsmittel diente das aromatische Amin selbst. Die Ausbeuten lagen bei einer Reaktionszeit von 6 Stunden unter 50 %, und die Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation war sehr aufwendig. Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit Hilfe von Kupferbronze als Katalysator und kleinen Mengen n-Pentanol als Lösungsmittel die Reaktionszeit auf 1 Stunde verkürzt und die Ausbeute auf über 80 % gesteigert werden.

Um die N-(3',4'-Dimethoxy-phenyl)-anthranilsäure **34** herzustellen, wurden erst Versuche nach Typ 2 der Ullmann-Reaktion durchgeführt. Obwohl die Substitutionsmuster für den Typ 2 nicht vorteilhaft sind, entschieden wir uns dennoch für diesen Versuch aufgrund der leichten und preiswerten Verfügbarkeit der Edukte (Abbildung 23:). Tatsächlich führte diese Kombination nicht zum Erfolg, da der Halogenaromat **43** offensichtlich doch zu elektronenreich ist. Durch den elektronenschiebenden

Effekt der Methoxygruppen erreicht er nicht die Elektrophilie, die zur Reaktion nötig ist. Des Weiteren scheint das Anilinderivat **44** zu elektronenarm, um als Nucleophil zu fungieren.

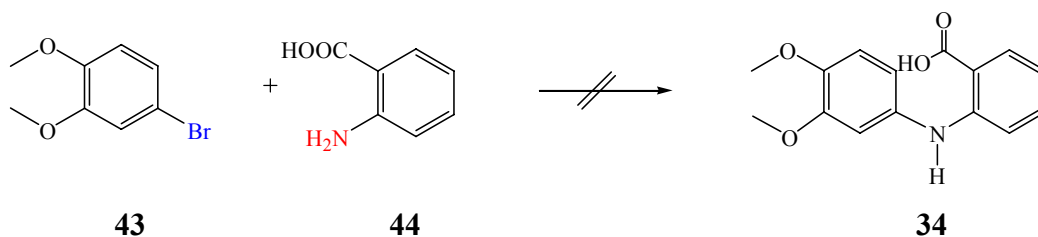


Abbildung 23:

Deshalb wurden die Ausgangsstoffe der Ullmann-Reaktion Typ 1 (Abbildung 24:) angepasst, wobei die zwei Methoxygruppen am Anilinderivat positioniert wurden.

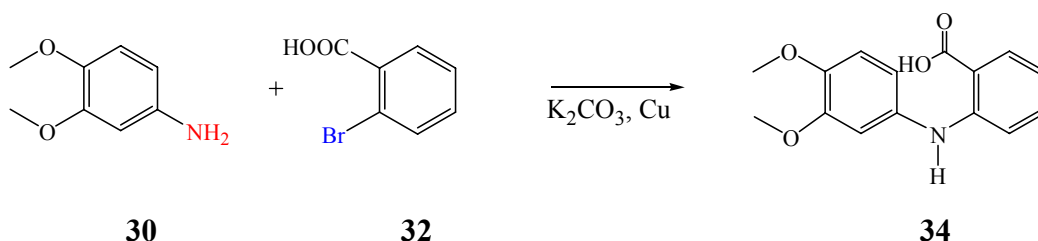
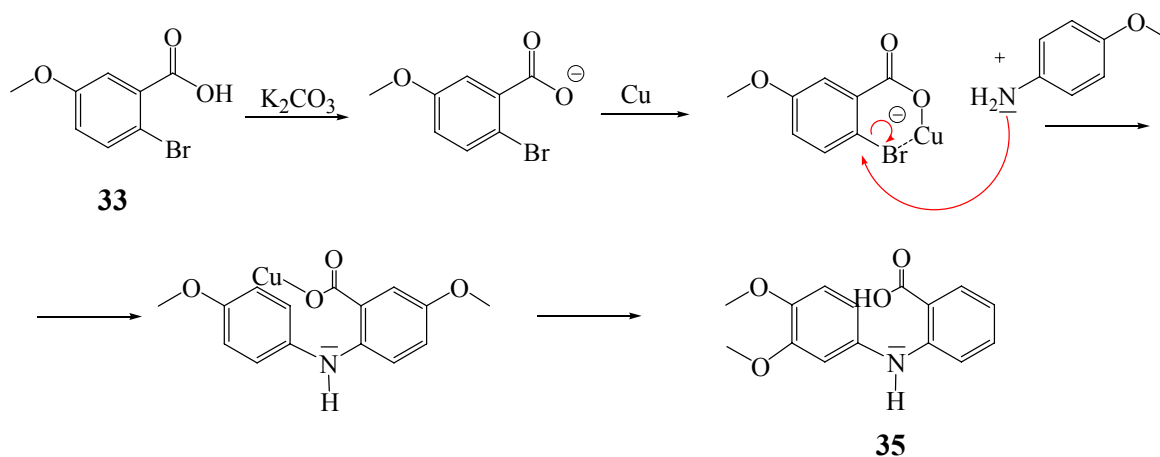


Abbildung 24:

Die Synthese von **34** wurde von Monge et. al.^[91] mit Kupfer als Katalysator in DMF mit einer Ausbeute von 60 % beschrieben. Nach einer Abwandlung einer Vorschrift von Borsche et al.^[92] wurde 2-(3',4'-Dimethoxy-phenylamino)-benzoesäure **34** mit Kupferbronze und mit kleinen Mengen von n-Pentanol mit einer stark verbesserten Ausbeute von 90 % synthetisiert. Die Reaktionszeit konnte auf eine halbe Stunde verkürzt werden.

Der von Goldberg et al.^[93] vorgeschlagene Mechanismus für die Ullmann-Reaktion für Typ 1 setzt als reaktive Spezies einen Kupfer-Chelat-Komplex voraus (Abbildung 25).

Abbildung 25: Reaktionsmechanismus der Ullmann-Reaktion nach Goldberg et al.^[93]

Ein Äquivalent Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat^[94, 95] deprotoniert die Benzoesäure. Durch die koordinative Bindung des Kupfers zwischen dem Bromatom und dem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe wird die Bindung C-Br länger und somit schwächer. Das bedeutet, dass der nucleophile Angriff begünstigt ist. Es ist darauf zu achten, dass der Erfolg der Reaktion in dieser Kombination auf ortho-substituierte Aromaten begrenzt ist, weil der Chelateffekt nur bei orthoständigen Halogenatomen eintritt. Im Fall von Typ 2 erfolgt die Koordination intermolekular. Als Lösungsmittel dienen am häufigsten Amylalkohol, aber auch Nitrobenzol^[96, 97] oder Wasser^[98].

2.2.2. Synthese von 2,7-Dimethoxy-10H-acridin-9-on (**37**) und 2,3-Dimethoxy-10H-acridin-9-on (**36**)

Durch die Protonierung der Carbonsäure, entweder durch Schwefelsäure oder Polyphosphorsäure, und die anschließende Wasserabspaltung wird ein Acyliumion erzeugt^[99]. Dieses greift als Elektrophil den räumlich benachbarten Aromaten an. Dabei erfolgt der Angriff meta-ständig zur Methoxygruppe. Der ist normalerweise nicht begünstigt, weil die Methoxygruppen eine Zweitsubstitution in ortho- oder para-Position lenken. Dieser Effekt wird jedoch durch die Bildung eines 6-Ringes und den ortho-Angriff zur Aminogruppe kompensiert.

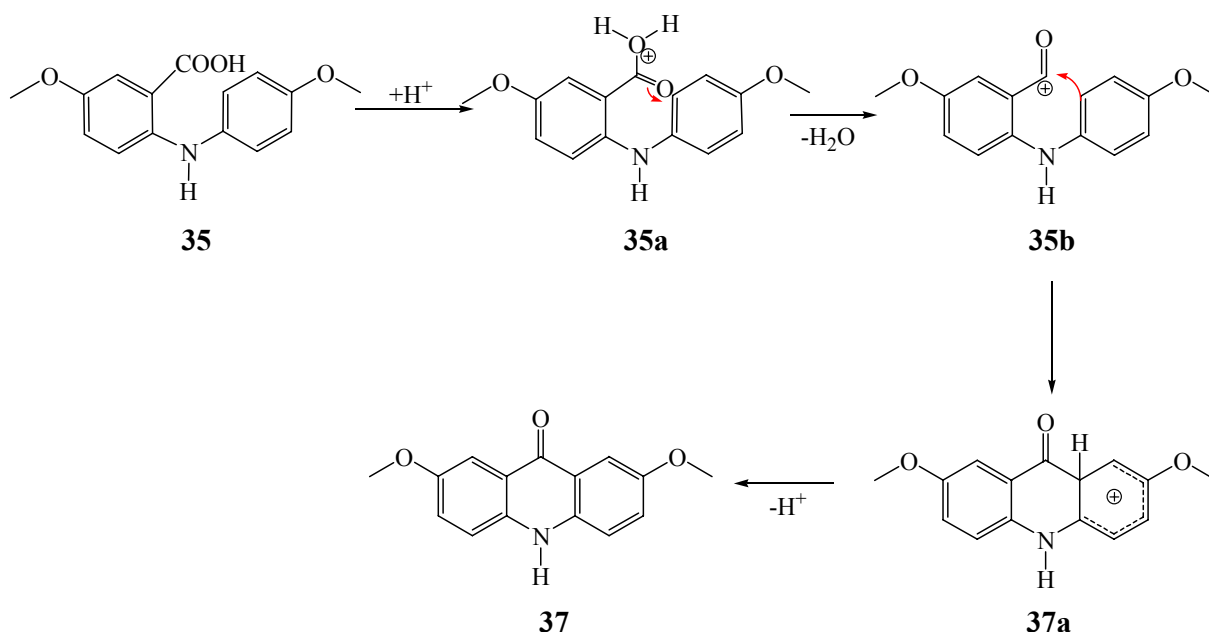


Abbildung 26: Mechanismus der S_E Reaktion mit Polyphosphorsäure.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Cyclisierungsreaktionen mit Polyphosphorsäure bei 373 K durchgeführt. Im Fall von 2,7-Dimethoxy-10H-acridin-9-on **37** (Abbildung 27:) lagen die Ausbeuten bei 90 %. Das saubere Produkt fällt nach der Wasserzugabe als gelber Feststoff aus.

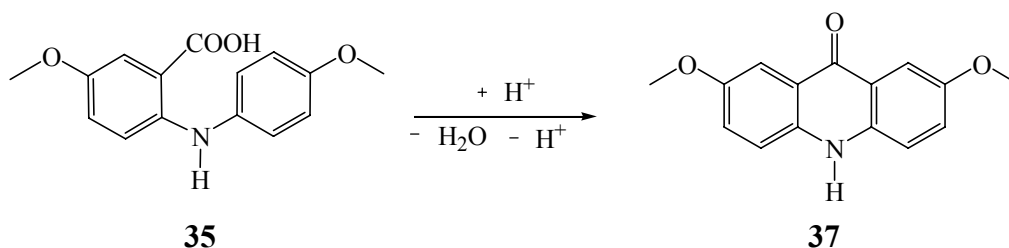


Abbildung 27:

Komplizierter erschien die Synthese von 2,3-Dimethoxy-10H-acridin-9-on **36**. Da die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung frei drehbar ist, sind bei der Cyclisierung mit der Polyphosphorsäure zwei Regioisomere möglich, nämlich 1,2-Dimethoxy-10H-acridin-9-on **38** und 2,3-Dimethoxy-10H-acridin-9-on **36** (Abbildung 28).

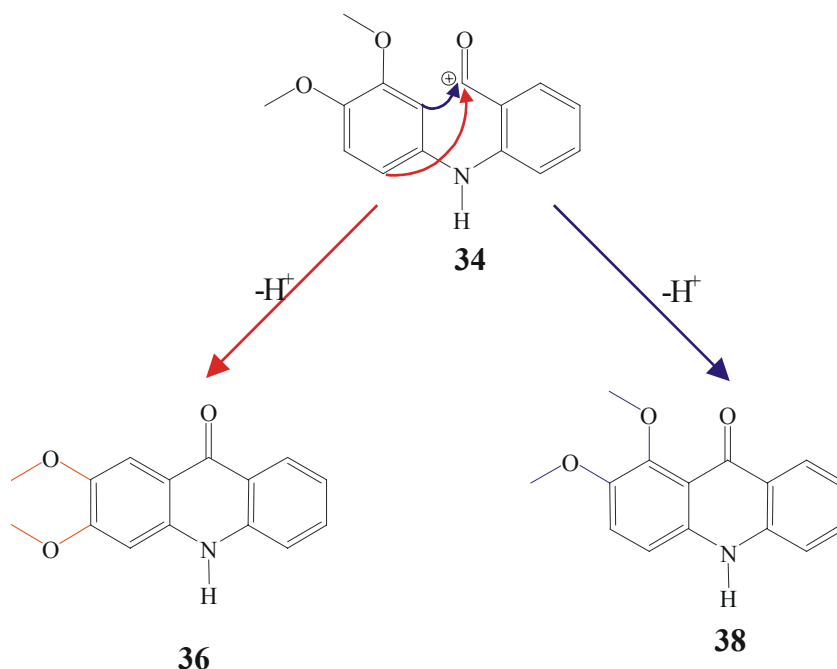


Abbildung 28:

N. Voglet et al.^[100, 101] haben 9-Chlor-2,3-Dimethoxyacridin über einen ähnlichen Mechanismus wie bei Acridonen in 50 % Ausbeute synthetisiert. Vermutlich liegt die restliche Menge als 9-Chlor-1,2-Dimethoxyacridin vor. Tatsächlich konnten bei unseren ersten Versuchen mit Polyphosphorsäure beide Isomeren im Verhältnis 1:1 nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode entwickelt, bei der als Hauptprodukt das gewünschte Regioisomer **36** entsteht. In einer Ausbeute von über 80 % wurde reines **36** isoliert. Neben dem Hauptprodukt entsteht zu einem geringeren Anteil 1,2-Dimethoxy-10H-acridin-9-on **38**. Diese Verbindung konnte leider nicht vollständig charakterisiert werden, da sie zwar angereichert, aber dennoch immer im Gemisch mit **36** vorlag. Bei der Trennung wurde die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der beiden Regioisomeren **36** und **38** ausgenutzt. Zum Umkristallisieren der Acridone eignen sich am besten Alkohole. Die

alkoholische Acridonlösung ist an einer intensiven blauen Fluoreszenz erkennbar.

2.2.3. Die N-Alkylierung der Acridone

Aus der Literatur sind zahlreiche Beispiele für die N-Alkylierung der Acridone bekannt. Auf den ersten Blick scheint die Reaktion trivial, aber man hat hier drei grundsätzliche Schwierigkeiten zu überwinden.

- Da ein vinyloges Amid vorliegt, ist die Nucleophilie am Stickstoffatom drastisch herabgesetzt. Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom ist durch den Elektronenzug der Carbonylgruppe in das mesomeriestabilisierte aromatische System miteinbezogen und steht somit nicht mehr zur Verfügung. Schon Graebe und Lagodzinski^[102] haben festgestellt, dass durch eine direkte Einwirkung von Methyljodid oder Ethyljodid auf Acridon keine Alkylderivate gebildet werden. Um die Nucleophilie für den Angriff zu erhöhen, wird mit Hilfe einer starken Base das Proton abgespalten. Aus der Literatur sind folgende Basen für die Reaktion bekannt: Natriumamid^[103], KOH^[104], NaH in DMF^[105]. Alternativ besteht die Möglichkeit, ein Kalium Salz entweder mit t-BuOK^[106] oder KOH^[102, 107] herzustellen und danach weiter in Toluol oder Acetonitril^[108] mit einem Bromid reagieren zu lassen. Eine Aktivierung des Stickstoffatoms mit Trimethylaluminium^[109] ist bekannt.
- Als eine Konkurrenzreaktion tritt die O-Alkylierung auf. Durch Deprotonierung des Stickstoffatoms wird unter Aromatisierung die negative Ladung auf das Sauerstoffatom übertragen. Die Ausbildung eines aromatischen Systems durch die nachfolgende Alkylierung führt zu einem Energiegewinn.
- Die schlechte Löslichkeit der 10H-Acridin-9-on beschränkt die Auswahl des Lösungsmittels und der Base.

Auf Grund der schlechten Löslichkeiten der 10H-Acridin-9-on wurde mit Phasentransfer-Katalysatoren gearbeitet^[104]. In diesem Fall liegen die Gesamtausbeuten bei 60 % und das N-, O-Alkylierungsverhältnis zwischen 65-100 % zugunsten der N-alkylierten Produkte. In der Arbeitsgruppe von I. Willner^[110] wurde mit Dimethylsulfat und KOH in Anwesenheit von Triethylbenzylammoniumchlorid die ausschließliche O-Alkylierung beobachtet. DMF ist als Lösungsmittel nicht geeignet, da es mit Methyljodid im basischen Medium reagiert^[111-113].

Nach vielen eigenen Versuchen wurden die optimalen Reaktionsbedingungen gefunden (Abbildung 29).

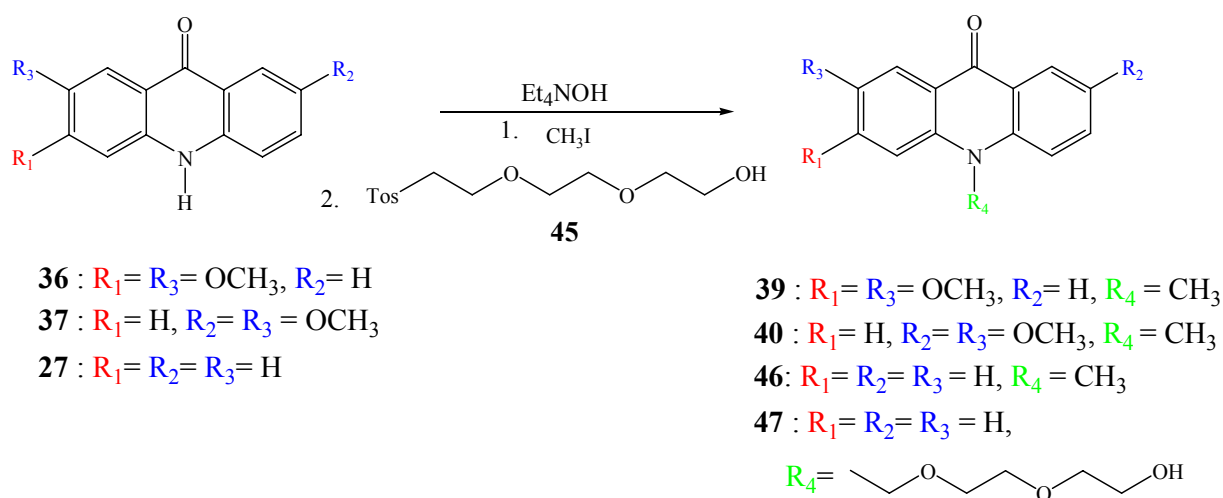


Abbildung 29:

Das 10H-Acridin-9-on **27** und dessen Derivate, die am Stickstoff substituiert werden sollten, suspendiert man in großen Acetonitrilmengen. Nach Zugabe von Tetraethylammonium Hydroxid (25 %ige Lösung in Methanol oder 20 %ige Lösung in Wasser), das als Base fungiert, erhält man eine klare, stark fluoreszierende Lösung. Im zweiten Schritt wird das Alkylierungsmittel zugesetzt. Der Anteil an Methanol muss klein gehalten werden, da sonst die Reaktion nicht zustande kommt.

Es wurde ausschließlich das N-alkylierte Produkt mit 98 % Ausbeute isoliert. Anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie können die zwei Isomere unterschieden werden. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt im Chloroform [D] das Signal der Methylgruppe für N-alkyliertes Produkt bei $\delta = 3.92$ ppm auf. Für die Methoxygruppe wird eine chemische Verschiebung von $\delta = 4.3$ ppm beobachtet. Charakteristisch ist das Signal der Carbonylgruppe (C_9) im ^{13}C -NMR-Spektrum. Für **46** beträgt die chemische Verschiebung für das Kohlenstoffatom $\delta = 180.0$ ppm in Chloroform [D] und für **47** $\delta = 178.9$ ppm in Methanol [D₄].

2.2.4. Synthese von 2,7-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on (**42**) und 2,3-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on (**41**)

Die Spaltung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung erfolgt durch eine Retro-Williamson-Reaktion. Als Reagenzien werden meist, sofern das Molekül diese Bedingungen toleriert, konzentrierte Halogenwasserstoffsäuren eingesetzt. Die Spaltung der Methoxygruppen wurde mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure (47 %) durchgeführt (Abbildung 30).

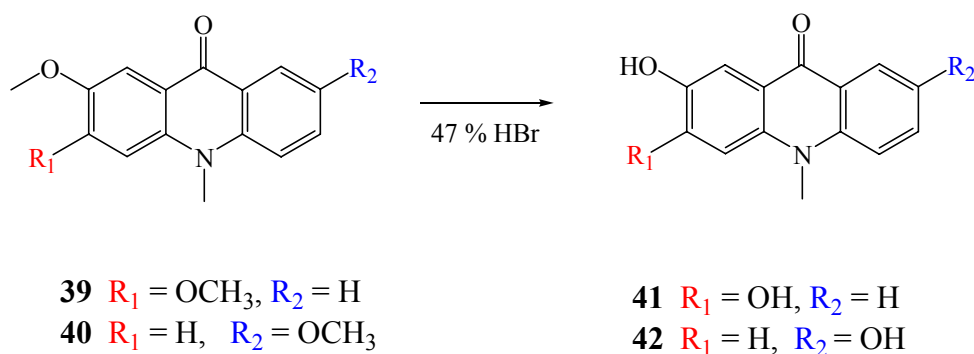


Abbildung 30:

Bei unsymmetrischen aliphatischen Ethern sind unter diesen Reaktionsbedingungen eventuell zwei Spaltungsprodukte zu erwarten, je nachdem welche Etherbindung angegriffen wird. Es musste allerdings mit einem hohen Überschuss an Bromwasserstoffsäure gearbeitet werden, um die vollständige Abspaltung beider Methoxygruppen zu gewährleisten. Außerdem fungierte in dieser Reaktion die Bromwasserstoffsäure auch als Lösungsmittel. Die Reaktion lieferte bei allen Derivaten hohe Ausbeuten.

Die Dihydroxy-10-methylacridone **41** und **42** standen nun zur Verfügung und konnten somit in fadenförmige Moleküle und in Makrocyclen eingebaut werden.

2.3. Synthese von Acridanfäden

Die Fadenmoleküle bestehen aus einer Acridaneinheit und zwei langen, auf beiden Seiten dieser Acridaneinheit angehängten Triethylenglykoleinheiten. Diese Seitenketten sollen die Wechselwirkungen zwischen dem Ring und dem Faden verstärken. Besonders wichtig sind die Sauerstoffatome in der Kette, die mit einem Akzeptorring eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden können.^[114] Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt drei verschiedenen Fäden synthetisiert.

2.3.1. 2,7-Bis-{2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-9-phenyl-9,10-dihydro - acridin-9-ol – Einstationfaden (**50**)

Das erste Fadenmolekül **50** wurde nach folgendem Schema (Abbildung 31) aufgebaut, denn es hat sich im Laufe der Versuchsreihen herausgestellt, dass sich auf diesem Wege reinere Produkte isolieren lassen. Es wurde zunächst das Acridinium Salz aus 2,7-Dimethoxy-10-methylacridin-9-on **39** über eine Grignardreaktion synthetisiert, anschließend wurden die Methoxygruppen mittels HBr abgespalten. Es wurde 2,7-Dihydroxy-9-phenylacridinium Bromid **48** erhalten, das danach mit Triethylenglykolmonotosylat **45** mit Hilfe von Tetraethylammonium Hydroxid zu dem gewünschten kurzen Acridiniumfaden **49** umgesetzt wurde. Die anschließende Reaktion mit Methanolat in Dichlormethan lieferte das entsprechende Acridanderivat **50**.

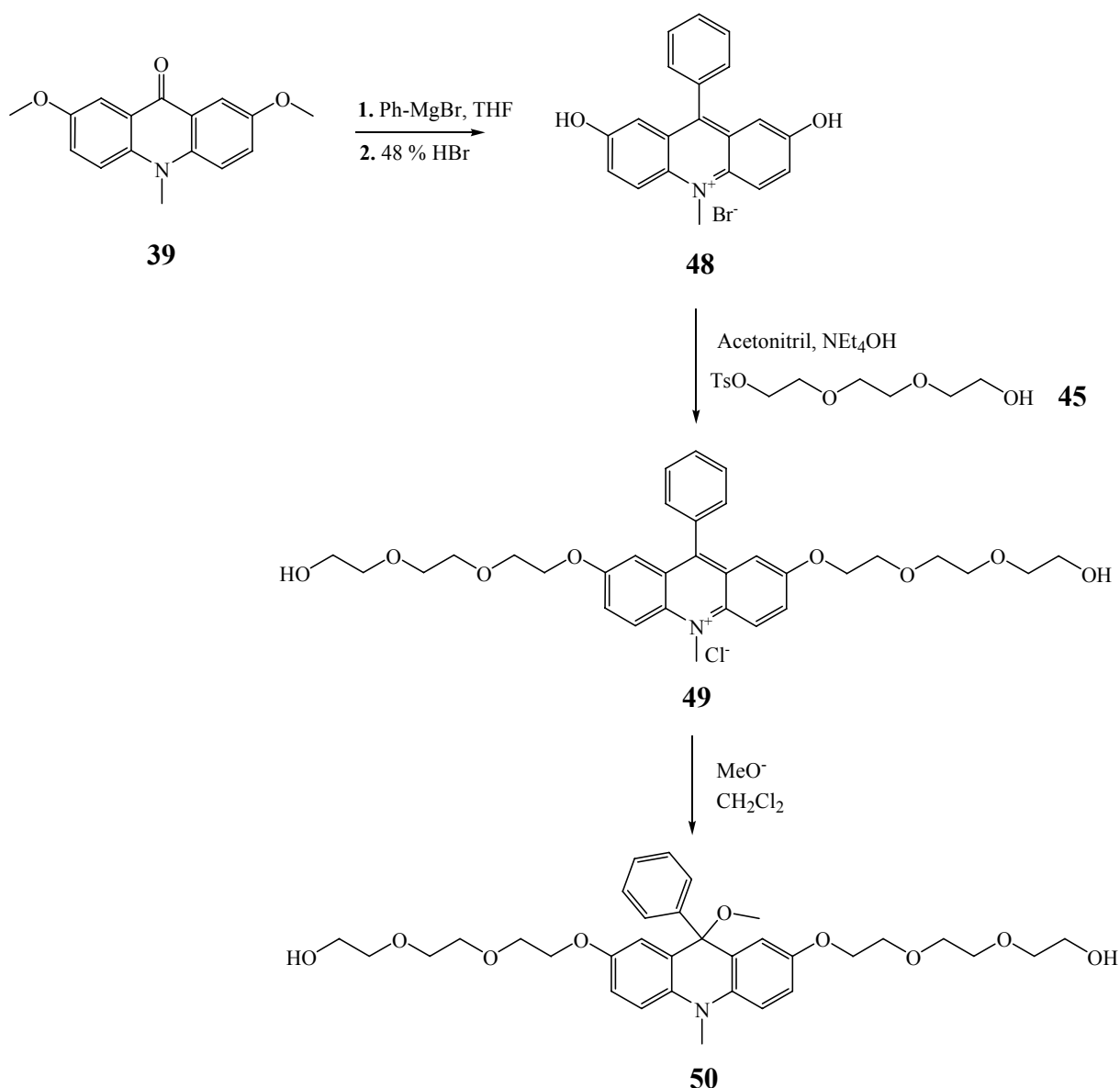


Abbildung 31:

2.3.2. Synthese von 2,7-Bis-{2-[2-(2-phenyloxy-(4-prop-1-ol)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-9-phenyl-9-methoxyacridan – Dreistationen-Faden (**56**)

Um eine eventuelle Wechselwirkung mit aus der Literatur bekannten Ringmolekülen zu untersuchen, wurde ein längerer Faden aufgebaut, der aus einer photoaktiven Einheit und zwei Donorstationen besteht. Die drei Stationen sind mit Ethylenglykoleinheiten, die als Spacer fungieren, verbunden. Ausgehend von 4-(3-Hydroxy-propyl)-phenol **51** wurde durch eine Veretherungsreaktion mit Natriummethoxid in Acetonitril der Alkohol **53** erhalten. Um die Disubstitution zurückzudrängen, wurde ein Überschuss des Triethylenglykolbistosylats **52** eingesetzt. Der Alkohol **53** wurde weiter mit 2,7-Dihydroxy-10-methylacridin-9-on **42** umgesetzt. Auch hier haben sich, wie schon bei der Synthese von **49**, die Versuchsbedingungen mit Acetonitril als Lösungsmittel und Tetraethylammonium Hydroxid als Base bewährt und man erhält die Verbindung **54**. Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid im THF führt zum Acridinium Salz **55**. Durch die Umsetzung mit Methoxid erhielt man den Acridanfaden **56** (Abbildung 32).

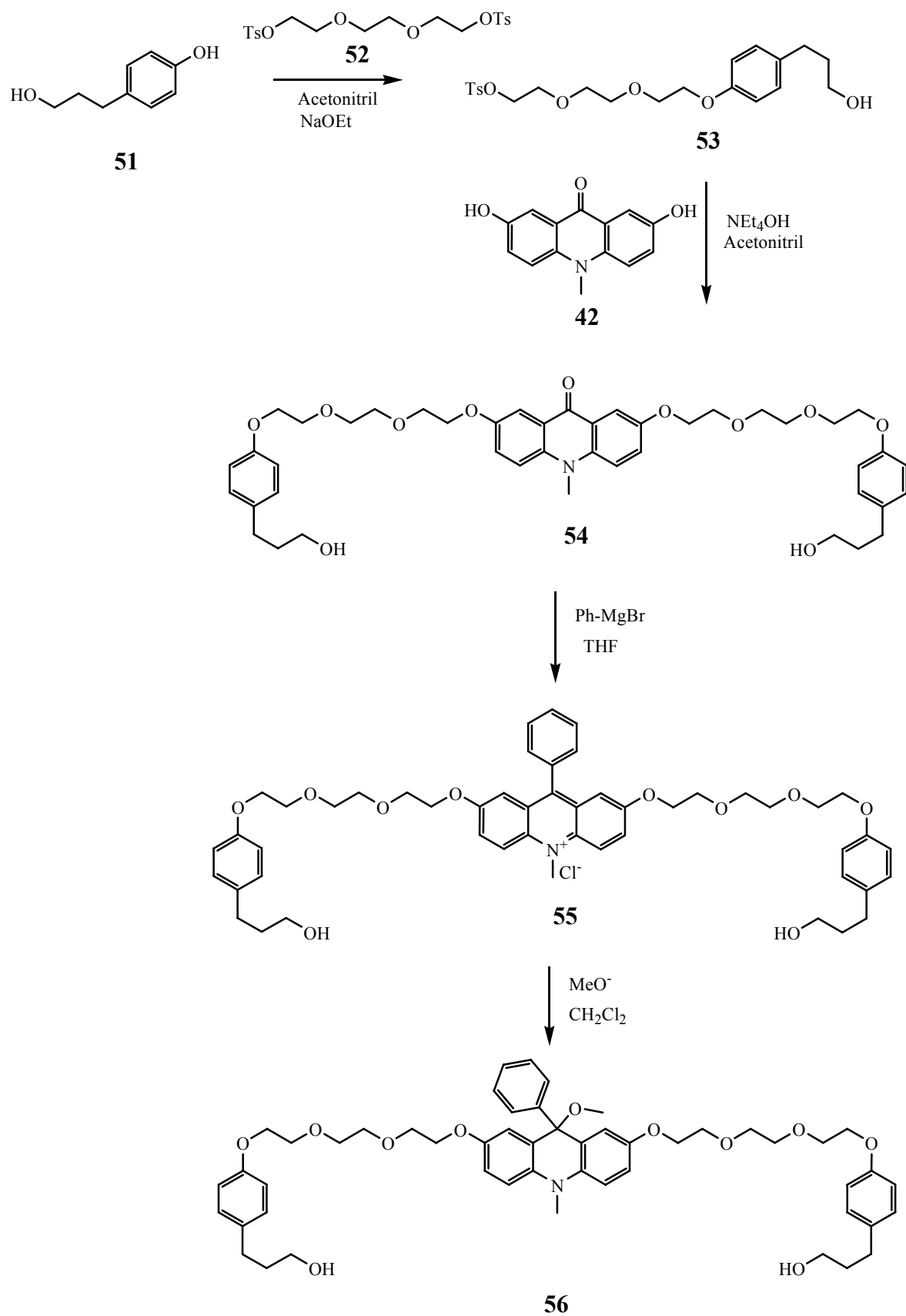


Abbildung 32:

2.3.3. Komplexierungsuntersuchungen an Fäden **49**, **50**, **55** und **56**

Es wurde untersucht, mit welchen Ringen die zwei potenziellen Fäden wechselwirken könnten. Dazu wurden die Donorringe **58** und **59** für die Acridiniumfäden **49** und **55** sowie der durch Stoddart^[115] bekannt gewordene Akzeptorring **57** für die korrespondierenden Acridanfäden **50** und **56** verwendet.

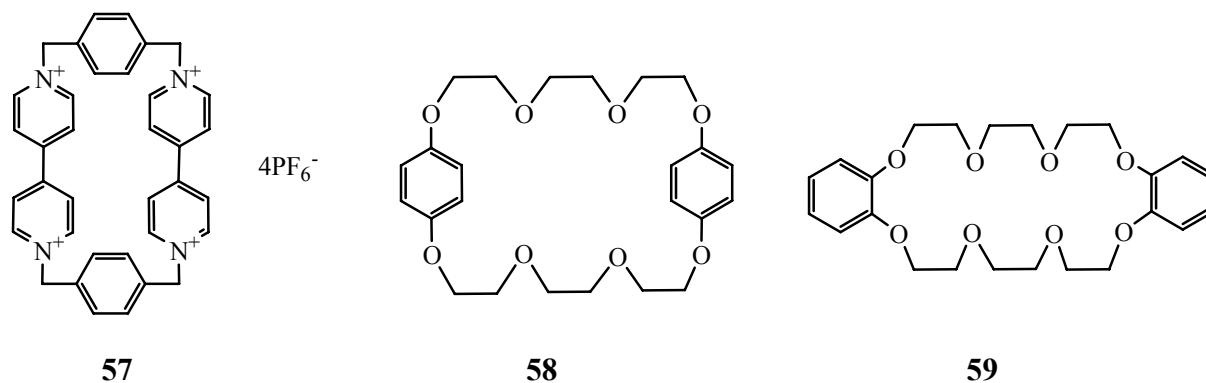


Abbildung 33:

Bei der Komplexierung handelt es sich um Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen. Den Hauptteil der Wechselwirkungen machen elektrostatische Wechselwirkungen aus. Für diese Wechselwirkungen eignet sich hervorragend die positiv geladene Acridiniumeinheit mit einer ausgesprochen großen π -Oberfläche. Die Acridiniumeinheit kann allerdings im Rotaxan auf Grund ihrer Größe als ein Stoppunkt für den makrocyclischen Ring innerhalb des Fadens wirken. Dieser muss deshalb eine ausreichende Größe besitzen, um über den gesamten molekularen Faden gleiten zu können. Kleine Ringe, wie Cyclobis(paraquat-para-phenylen)-tetrakis(hexafluorophosphat) (CPPP-4PF₆⁻) **57** oder Dibenzo-[24]-Krone-[8] (DB24C8) **59** können sich vermutlich nicht über die Acridiniumeinheit hinweg bewegen, aber könnten andererseits immerhin teilweise mit der Acridiniumeinheit wechselwirken.

MM2-Berechnungen zeigten, dass der benutzte Ring Bis(p-phenylen-[34]-krone-[10])^[116] (BPP34C10) **58** groß genug ist, um sich über die Acridiniumeinheit hinwegzubewegen. Ein weiterer Vorteil dieses Ringes besteht darin, dass unterschiedliche Donoreinheiten vorhanden sind. Es sind sowohl „weichere“ Donoreinheiten in Form von Phenyleinheiten als auch Ethylenglykolketten enthalten, die als eher „harte“ Donorstellen einzustufen sind.

Der Faden **49** wurde mit dem Ring **59** für das [Faden]/[Ring]-Verhältnis $R = 1$ bis 20 ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die maximale beobachtete chemische Verschiebung der Acridiniumprotonen betrug $\Delta\delta_{\text{Max}} = 10$ Hz. Eine vernachlässigbare chemische Verschiebung ($\Delta\delta_{\text{Max}} = 13$ Hz) wurde auch bei der Kombination Faden **49** und Ring **58** für das Verhältnis $R = 1$ bis 10 beobachtet.

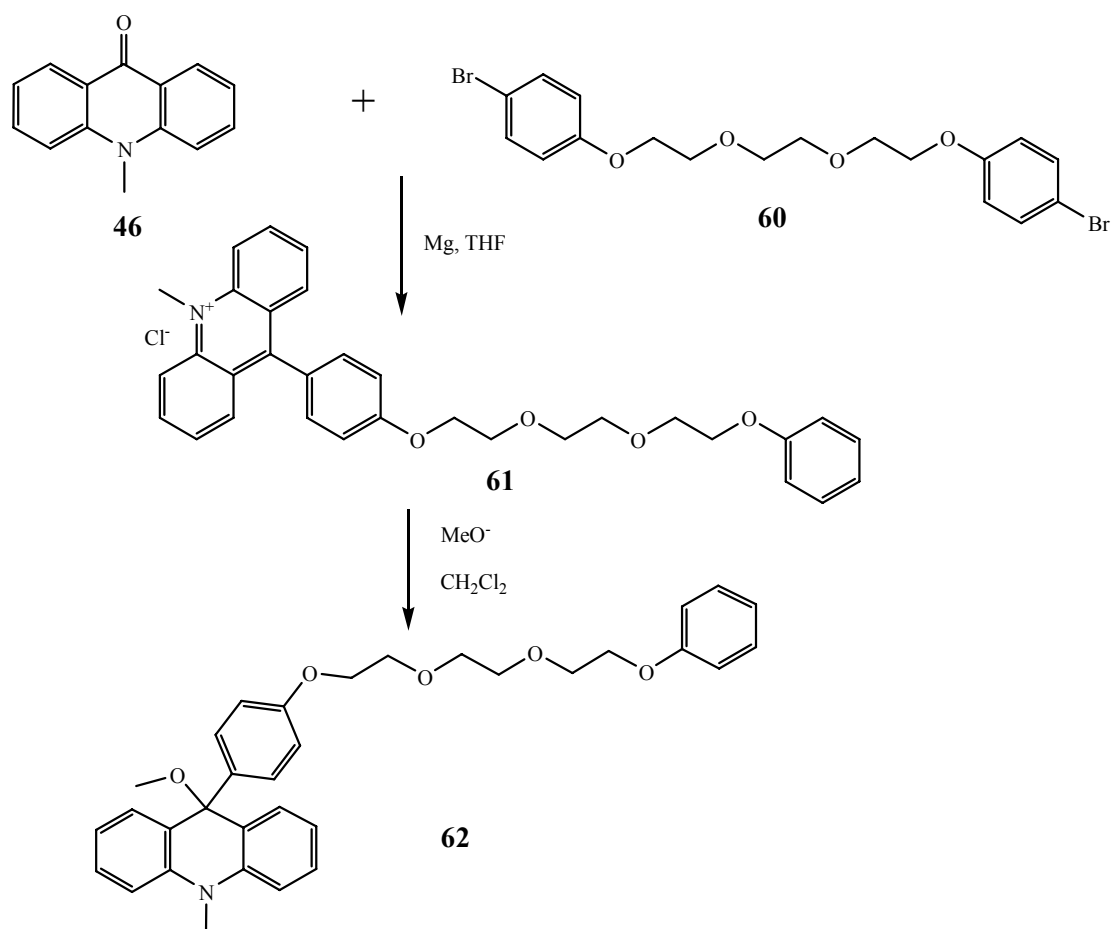
Im Fall von Faden **55** beträgt die Änderung der chemischen Verschiebung mit den Ringen **58** wie auch **59** im Bereich von $R = 0.8$ bis 25 (**59**) bzw. $R = 0.8$ bis 6 (**58**) $\Delta\delta_{\text{Max}} = 7$ Hz. Zusammenfassend

lässt sich sagen, dass die beiden Ringe **58** und **59** für die Fäden **49** und **55** nicht geeignet sind. Die potenziellen Pseudorotaxane wurden bei verschiedenen [Faden]/[Ring] Verhältnissen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht und die erreichte chemische Verschiebung war ausgesprochen gering, was gegen eine π - π -Wechselwirkung spricht.

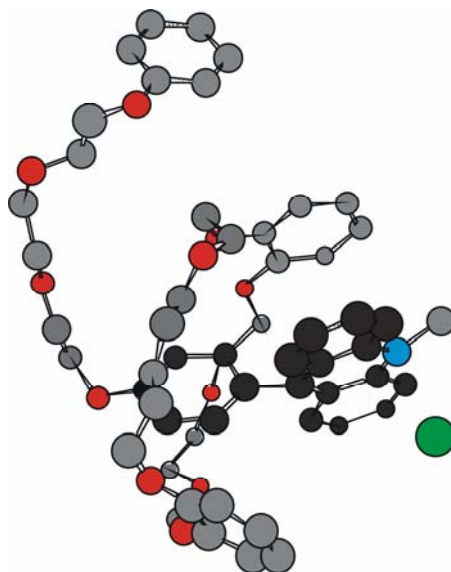
Im Fall des Ringes **57** konnte man nach der Zugabe von **50** sowie **56** im Lösungsmittelgemisch Chloroform $[\text{D}]$ /Acetonitril $[\text{D}_3]$ 1/6 eine starke Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale beobachten. Aus diesem Grund war die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten nicht möglich. In der Hoffnung, dass die Beobachtung für eine Komplexierung spricht, wurden Versuche zu Rotaxansynthesen mit den Kombinationen (**57**//**50** und **57**//**56**) durchgeführt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril. Die Größe der Stoppermoleküle wurde variiert. Es wurden Adamantanylecarbonsäurechlorid sowie 2,4,6-Triisopropylphenylisocyanat benutzt. Leider hat keine von vier Synthesen zum Rotaxan geführt. Es wurden nur freier, gestoppte Fäden sowie der Makrocyclus **57** wiedergewonnen.

2.3.4. 10-Methyl-9-(4-{2-[2-(2-phenoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-phenyl)-9,10-dihydro-acridin-9-ol (**62**)

Nach dem die oben erwähnten Komplexierungsversuche zu negativen Ergebnissen geführt hatten, wurde der Faden **62** synthetisiert. Dieser ist an der 9-Position mit dem Acridiniumgerüst verbunden. Als Ausgangssubstanz diente 10-Methyl-acridin-9-on **46**, das mit 1 eq 1,2-Bis[β,β' -(p-bromophenoxy)ethoxy]ethan^[117] **60** und 2 eq Magnesium in THF umgesetzt wurde (Abbildung 34). Eine zweifache Substitution ist aus statistischen Gründen möglich und tritt auch auf. Die Trennung der mono- und bisubstituierten Produkte war unkompliziert. Da man es mit einfach und zweifach geladenen Molekülen zu tun hat, unterscheiden sie sich hinsichtlich ihres Laufverhaltens bei der Säulenchromatographie mit Ammoniumchlorid als ionischem Zusatz. Es wurde die reine Verbindung **61** erhalten. Die Umsetzung mit Methoxid in Methanol lieferte quantitativ das Acridan **62**.

Abbildung 34: Synthese des Fadens **62**.

MM2-Berechnungen lieferten das Energieminimum für den Komplex, der aus dem Kronenether **59** und dem Faden **61** entstehen könnte. Es zeigte sich, dass die Brenzcatechineinheiten des Makrocyclus **59** mit der Acridiniumeinheit (schwarze Atome) des Fadens **61** wechselwirken (Abbildung 35).

Abbildung 35: MM2-Berechnungen der Wechselwirkungen des Fadens **61** mit dem Ring **59**.

Das Acridinium Salz **61** mit DB24C8 **59** wurde in Chloroform [D] im Verhältnis $R = 1$ bis 6 untersucht. Es wurde keine chemische Verschiebung im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet, weder von den Ring- noch von den Fadensignalen. Das Komplexierungsverhalten wurde auch mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Das für Komplexe typische Auftreten einer neuen Absorptionsbande konnte nicht beobachtet werden. Aus diesen Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass aus dem Faden **61** und dem Ring **59** kein Pseudorotaxan entsteht.

Weiterhin wurde der Faden **62** mit dem Akzeptorring **57** im Lösungsmittelgemisch Chloroform [D]/Acetonitril [D_3] 1/6 vermessen. Es trat eine deutliche chemische Verschiebung der Ringprotonen für ein Faden-Ring-Verhältnis 1:1 auf (Abbildung 36). Außerdem wurde eine starke Verbreiterung der ^1H -NMR-Signale beobachtet, was die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten erschwert hat. Es wurden die Kontrollexperimente mit **57** und den entsprechenden Acridiniumfaden **61** durchgeführt. In diesen Fall zeigten die Protonensignale des Ringes **57** und des Fadens **61** keine chemische Verschiebung auf.

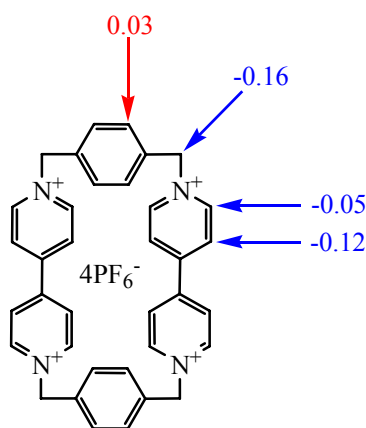


Abbildung 36: $\Delta\delta$ -Werte des Ringes **57** ($\delta_{(\text{Komplex})} - \delta_{(\text{freie Ring})}$) im Lösungsmittelgemisch Chloroform [D]/Acetonitril [D_3] 1/6. Als Vergleich dienen die chemischen Verschiebungen des freien Ringes **57**.

Man kann davon ausgehen, dass der Ring mit der Acridaneinheit des Fadens **62** wechselwirkt, aber die Bestimmung der Komplexbildungskonstante ist mittels der ^1H -NMR-Titration nicht möglich gewesen.

2.4. Synthese der Acridanmakrocyclen

Nach den negativen Ergebnissen mit den Acridinium- und Acridanfäden gingen wir dazu über, die Acridaneinheiten in die Ringe einzubauen. Da man die Selektivität der Komplexierung, u.a. über die Größe des Hohlraums des Makrocyclus, steuern kann, wurden Ringe verschiedener Größe synthetisiert.

2.4.1. Spacersynthesen

Aus der Literatur sind zahlreiche Beispiele für Komplexe mit Kronenethern bekannt. Aus diesem Grund wurden Ethylenglykolketten als Spacer ausgewählt. Die Ethylenglykoleinheiten sind in der Lage, über ihre Koordinationsstellen (die Sauerstoffatome) Wasserstoffbrücken auszubilden. Der Einbau einer Acridaneinheit in einen Makrocyclus kann dazu führen, dass die resultierenden modifizierten Kronenether mit Fäden, in denen sich Akzeptoreinheiten befinden, wechselwirken. Um die π - π -Wechselwirkung noch zu verstärken, wurde eine Aromateneinheit in den Spacer **65** nach folgendem Schema (Abbildung 37) eingebaut. Das Brenzcatechin **63** wurde ausgewählt, da es eine gewisse Präorganisation in dem Spacer ermöglicht und dadurch kann die gewünschte Ringschlussynthese mit höheren Ausbeuten erfolgen.

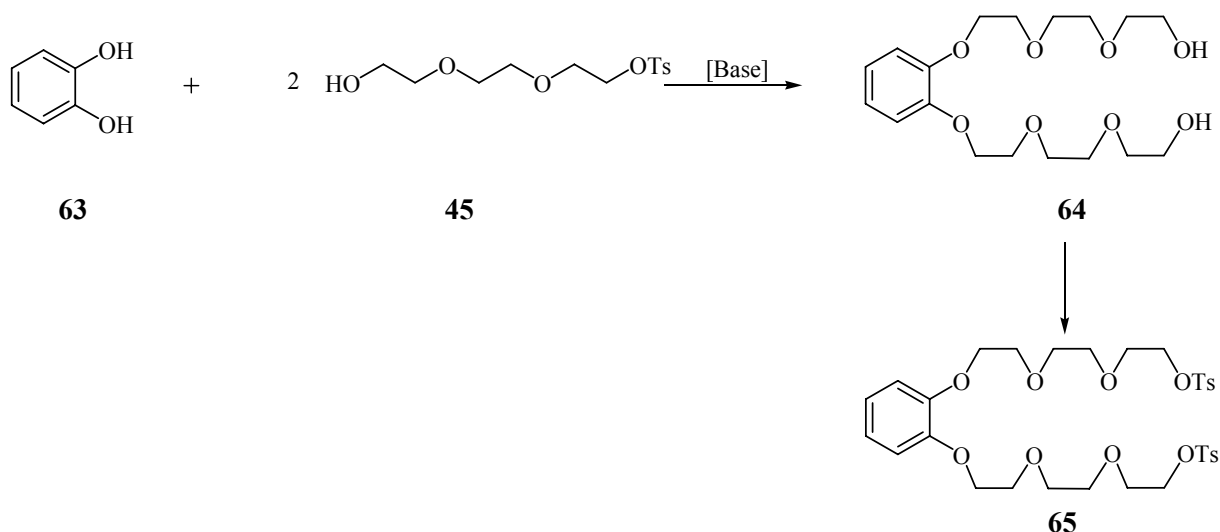


Abbildung 37: Schema einer Spacersynthese **65**.

Die vorangehenden Reaktionsgleichungen in Abbildung 37 beschreiben die Umsetzung von Benzol-1,2-diol **63** mit dem Triethylglykolmonotosylat **45**. Hierbei entsteht die Dihydroxyverbindung **64**, die mit p-Toluolsulfonylchlorid in das Bistosylat **65** überführt wird. Im ersten Schritt wird das Brenzcatechin **63** durch eine Base deprotoniert. Der Mechanismus dieser Reaktion folgt einer S_N2 -Reaktion. Um die besten Ergebnisse zu erzielen, wurden sowohl das Lösungsmittel als auch die Base variiert. Folgende Kombinationen wurden untersucht:

- Kaliumhydroxid und DMSO^[118]

Die Schwierigkeit bei dieser Reaktion liegt darin, beide OH-Gruppen zu deprotonieren. Neben dem disubstituierten Brenzcatechin wird ein hoher Prozentsatz an monosubstituierten Produkt isoliert.

- Tetraethylammonium Hydroxid und Acetonitril

Der Vorteil dieser Base liegt darin, dass sie in Acetonitril besser löslich ist als Kaliumhydroxid in DMSO. Bei dieser Reaktion trat jedoch das gleiche Ergebnis auf, so dass mit dieser Kombination an Reagenzien keine Erhöhung der Ausbeute erreichen werden konnte.

Ein weiterer Effekt, der neben der unvollständigen Deprotonierung auftreten kann, ist die Komplexbildung der Kationen über die Sauerstoffatome des Triäthylglykols (Abbildung 38). Damit ist die zweite nucleophile Substitution sterisch erschwert.

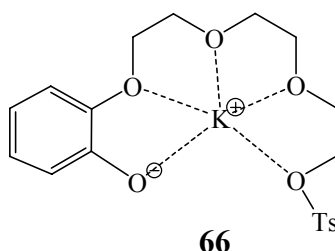


Abbildung 38:

Diese Annahme konnte durch die in Abbildung 39 dargestellte Reaktion bestätigt werden. Hier wurde statt des gewünschten 1,2-Bis{2-[2-(2-chloro-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzol **68** vor allem eine Ringbildung zu **69** (Abbildung 40) beobachtet.

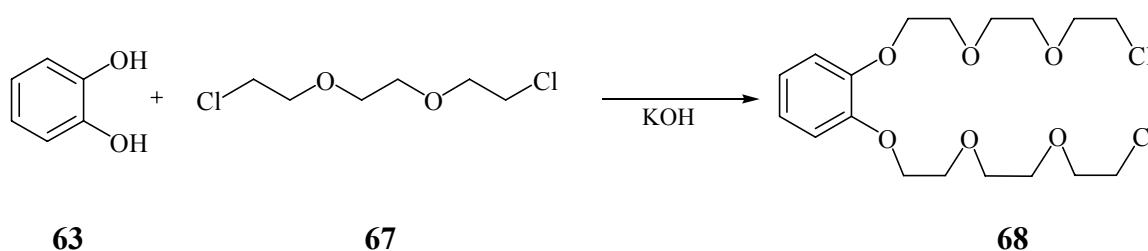


Abbildung 39: Synthese von 1,2-Bis{2-[2-(2-chloro-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-benzol **68**.

Diese Synthese war vorgesehen, um in einer einstufigen Reaktion zum gewünschten Spacer, der direkt zum Ringschluss eingesetzt werden sollte, zu gelangen. Nach eigener Modifikation der Vorschrift^[119] wurde das Brenzcatechin **63** in DMSO mit zwei Äquivalenten Kaliumhydroxid eine halbe Stunde erwärmt. Zu diesem Gemisch wurden vier Äquivalente 1,2-Bis(2-chlorethoxyethan) **67** zugegeben. Nach entsprechender Aufarbeitung konnte die gewünschte Verbindung **68** nur in sehr geringer Ausbeute isoliert werden. Als Hauptprodukte wurden die in Abbildung 40 dargestellten Verbindungen **69** und **70** nach chromatographischer Aufarbeitung isoliert.

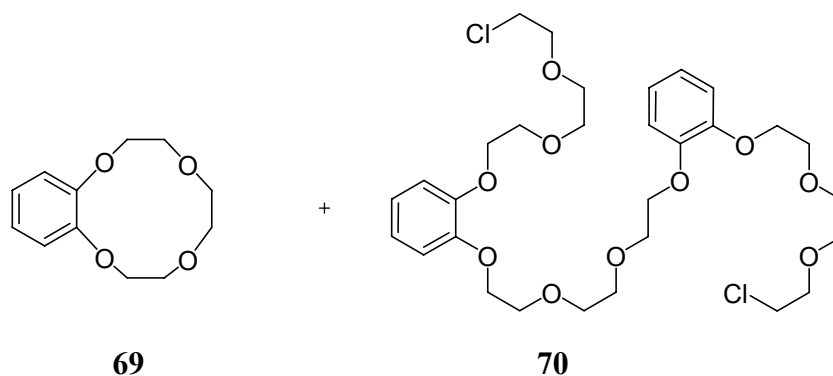


Abbildung 40:

Erst eine Modifizierung der Vorschrift^[118, 120] mit **63** und **45** im Aceton und K_2CO_3 als Base lieferte in 80 %iger Ausbeute den gewünschten Alkohol **64**.

Um eine nucleophile Substitution zu ermöglichen, wurde das **64** an den beiden Hydroxygruppen mit den nucleofugen Tosylatabgangsgruppen versehen.

Die Tosylierungsreaktion erforderte ebenfalls einige Modifikationen. Nach einer Vorschrift von Nguyen et al.^[121] mit Triethylamin und DMAP in Dichlormethan konnten nur mäßige Ausbeuten erzielt werden. Auch durch die Anwendung von NaOH wurde eine Steigerung der Ausbeute nicht erreicht.

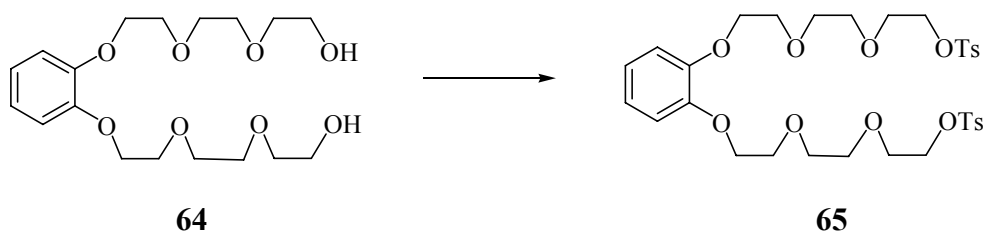


Abbildung 41:

Die besten Ergebnisse lieferte eine modifizierte Reaktion mit Pyridin und Dichlormethan^[122]. So konnte 55 % sauberes Produkt isoliert werden.

2.4.2. Synthese der Acridonmakrocyclen

Makrocyclen können auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. Dabei ist der schwierigste Schritt der Ringschluss. Es bestehen folgende prinzipielle Methoden:

Hochverdünnung: Bei der Hochverdünnungsmethode arbeitet man mit geringen Eduktkonzentrationen, um Polymerisation zu unterdrücken.

Depolymerisation: Hierbei wird ein Polymer in Ringeinheiten gespalten. Durch Abdestillieren der Produkte kann man das Gleichgewicht verschieben und hohe Ausbeuten erreichen.

Templateeffekte: Auf Grund der Komplexbildung können Alkali- oder Erdalkaliumionen zur Präorganisation der Moleküle, zwischen denen die Ringschlussreaktion ablaufen soll, beitragen. Die Ringschlussreaktion wird allein durch die Nähe der beteiligten Gruppen wahrscheinlicher.

Außerdem ist es möglich, dass die Reaktanden sich selbst präorganisieren (Rigidität der Moleküle, die Konformation oder die Stereochemie der Reaktion).

Es sind zwei Arbeitsgruppen bekannt, die sich mit Acridinmakrocyclen beschäftigt haben. J.-M. Lehn et al.^[123] haben 2,7-Methylacridin mit SeO_2 bis zum Bisdialdehyd **71** oxidiert und mit Diethylentriamin **72** den Ringschluss zu **73** mit einer Ausbeute von 56 % (Abbildung 42) erreicht.

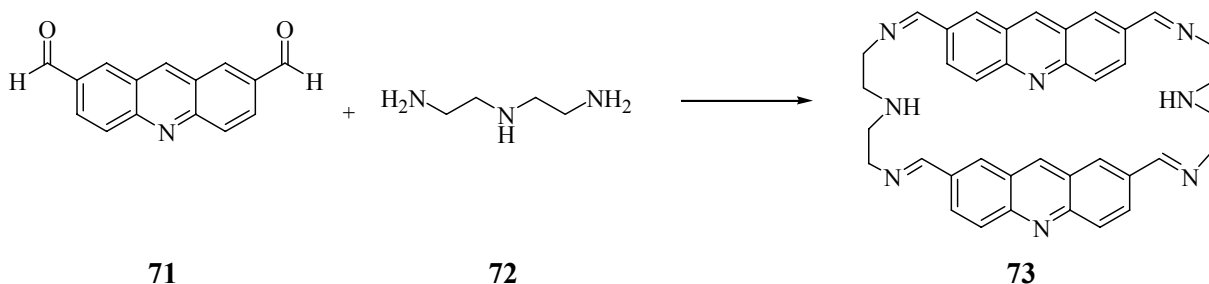


Abbildung 42:

Für unsere Zwecke erfordert der Makrocyclus **73** einige Modifikationen (d.h. Methylierung des Acridinstickstoffes und das Einbringen der Phenylgruppe in der 9-Position im Acridingerüst), dass ohne Schutzgruppentechnik nicht möglich ist. Dieser Makrocyclus hat uns aber inspiriert, die 2,7-Dimethylacridone als Bausteine für die anderen Makrocyclen zu benutzen. Es wurden viele Methoden, die zur Funktionalisierung der Methylgruppen führen sollten (beispielsweise Bromierung, Chlorierung oder verschiedene Oxidationen), ausprobiert. Diese scheiterten jedoch aufgrund der zu geringen Reaktivität der Methylgruppe oder der niedrigen Selektivität der Halogenierungsreaktionen. Vichet et al.^[124] haben verschiedene Kronenethern auf 9-Chloracridinbasis synthetisiert. Die Cyclisierungen wurden mit 2-7-Dihydroxy-9-chloracridin und $t\text{-BuOK}$ in DMF durchgeführt. Die Ausbeuten lagen aber bei allen hergestellten Derivaten unter 10 %.

Nach den gescheiterten Versuchen mit der Funktionalisierung der Methylacridone wurden die Dihydroxyacridone **41** und **42** zum Ringschluss eingesetzt.

Es hat sich herausgestellt, dass die Ringschlussreaktionen auf der Stufe von Acridonen die besten Ergebnisse liefern. Erst nach dem Ringschluss wurde die Phenylgruppe in 9-Position mittels einer Grignard-Reaktion eingeführt.

Es wurden makrocyclische Ringe mit einer (**74**, **75**, **84**), zwei (**78**, **79**) oder drei (**80**, **81**) Acridoneinheiten synthetisiert. Um die unterschiedlichen Hohlräume und damit die unterschiedlichen Möglichkeiten der Wechselwirkungen zu erhalten, wurden die Acridonbausteine zentral (**75**, **78**, **79**, **80**, **81**) oder seitlich (**74**, **84**) in die Ringe eingebaut (Abbildung 43 und 45). Die Makrocyclen wurden nach dem Verdünnungsprinzip als [1 + 1]- (**74**, **75**, **76**, **81**), [2 + 2]- (**78**, **79**) oder [3 + 3]- (**80**, **81**)

Kondensation hergestellt.

2.4.2.1. [1 + 1]-Cyclisierung

Die Ringschlussreaktion wurde mit 2,3-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **41** und Spacer **65** durchgeführt. Die ersten nach Chuprinet et al.^[119] durchgeführten Versuche unter Verwendung von DMSO und 2 eq Kaliumhydroxid haben zu keinem Ringschluss geführt. Erst die Anwendung von Acetonitril und Tetraethylammonium Hydroxid (25 %ige Lösung in Methanol) lieferte das gewünschte (2,3-10-Methyl-acridin-9-on)(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] **74**.

Nach der gleichen Methode wurde (2,7-10-Methyl-acridin-9-on)(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] **75** aus 2,7-Hydroxy-10-methyl-acridin-9-on **42** und **65** (Abbildung 43) synthetisiert.

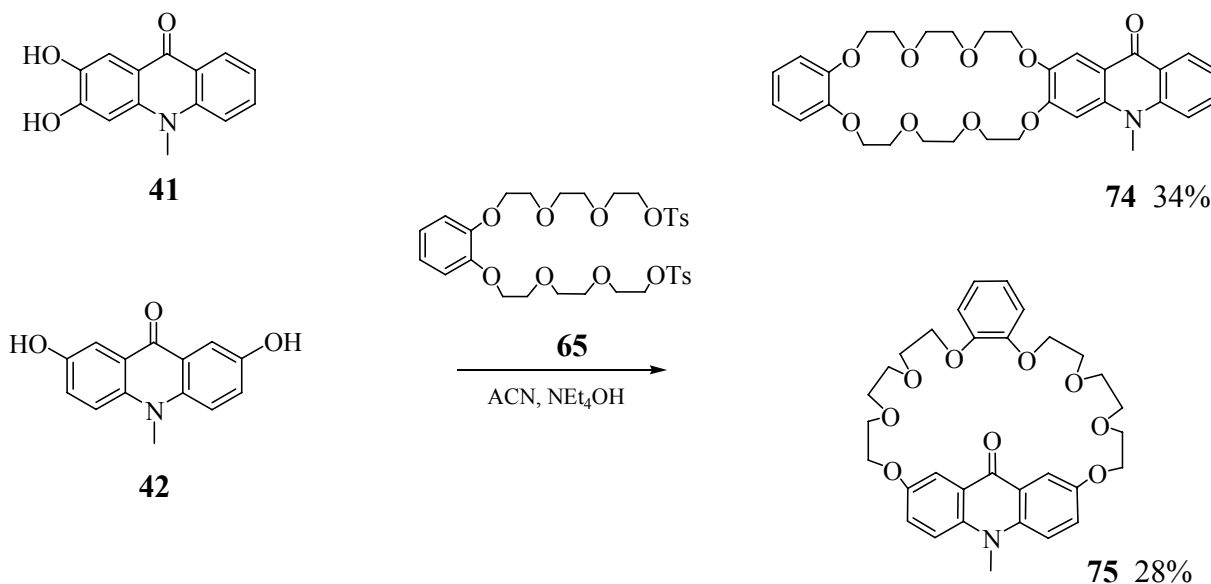


Abbildung 43: Synthese der Acridonmakrocyclen.

Die Ringschlussversuche mit 2,3-Dihydroxy-10-methyl-9-phenyl-acridinium Bromid **89** unter gleichen Reaktionsbedingungen führten zwar zu dem gewünschten Acridiniumring **76** (Abbildung 44). Die Trennung des Makrocyclus von den Bruchstücken gelang aber nicht. Das Laufverhalten der geladenen Moleküle ist offensichtlich zu ähnlich, so dass eine chromatographische Trennung mit Hilfe von Ammoniumchlorid als ionischem Zusatz unmöglich war.

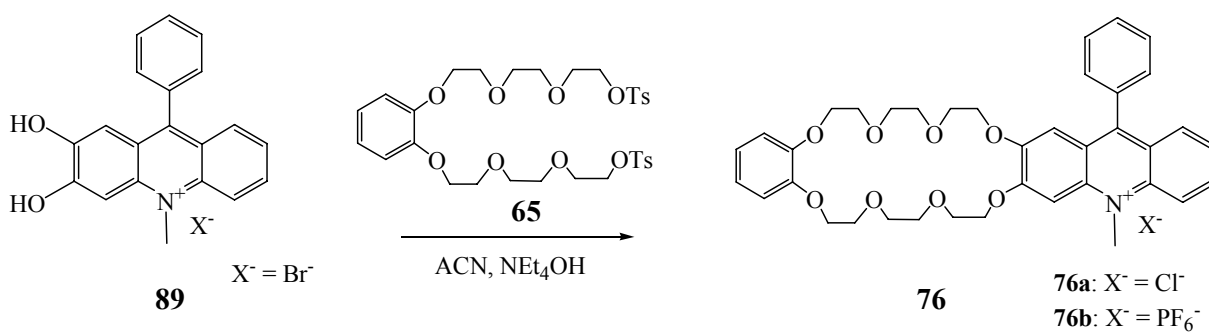


Abbildung 44:

Die Synthese der Makrocyclen **74**, **75** und **76** erfolgte nach dem Verdünnungsprinzip. Das 2,3-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **41**, 2,7-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **42** oder 2,3-Dihydroxy-10-methyl-9-phenyl-acridinium Bromid **89** wurden jeweils in Acetonitril in der Konzentration von $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ mit Hilfe der Base deprotoniert. Die hohe Verdünnung wurde durch die langsame Zugabe des Bistosylates **65** ($c = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) über eine Spritzenpumpe realisiert. Starkes und turbulentes Rühren sorgte für eine schnelle Verteilung, wobei temporäre Konzentrationen kleiner als $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht werden sollten.

Die Zutropfgeschwindigkeit spielt eine große Rolle bei der Makrocyclensynthese und muss der Kinetik der Cyclisierungsreaktion angepasst werden, d.h. eine schnelle Umsetzung der Reaktanden ermöglicht höhere Zutropfgeschwindigkeiten. Prinzipiell sind Systeme mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten geeignet, die einen vollständigen und eindeutigen Ablauf der Reaktion aufweisen. Die gewünschte intramolekulare Cyclisierung aber auch die intermolekularen Konkurrenzreaktionen sind nucleophile Substitutionen. Bei allen Acridonmakrocyclensynthesen wurden die Einspritzgeschwindigkeiten so langsam wie möglich gewählt. So konnte eine zu hohe temporäre Konzentration des Bistosylates **65** im Reaktionskolben verhindert werden.

Bei den oben beschriebenen $[1 + 1]$ -Cyclisierungen wurden die gewünschten Makrocyclen (**74**, **75** und **76**) mit Hilfe der Massenspektroskopie identifiziert.

2.4.2.2. $[2 + 2]$ -Cyclisierungen

Nach der oben beschriebenen Methode wurde 2,7-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **42** in Acetonitril durch die Base deprotoniert und das Triethylenglykolbistosylat **52** oder Diethylenglykolbistosylat **77** mit Hilfe einer motorgetriebenen Spritze in die Reaktionslösung innerhalb von 12 h zugetropft. Es wurden zwei unterschiedliche Makrocyclen isoliert. Die Verbindungen **78** und **79** enthalten zwei, die Verbindungen **80** und **81** drei Acridon-Einheiten (Abbildung 45).

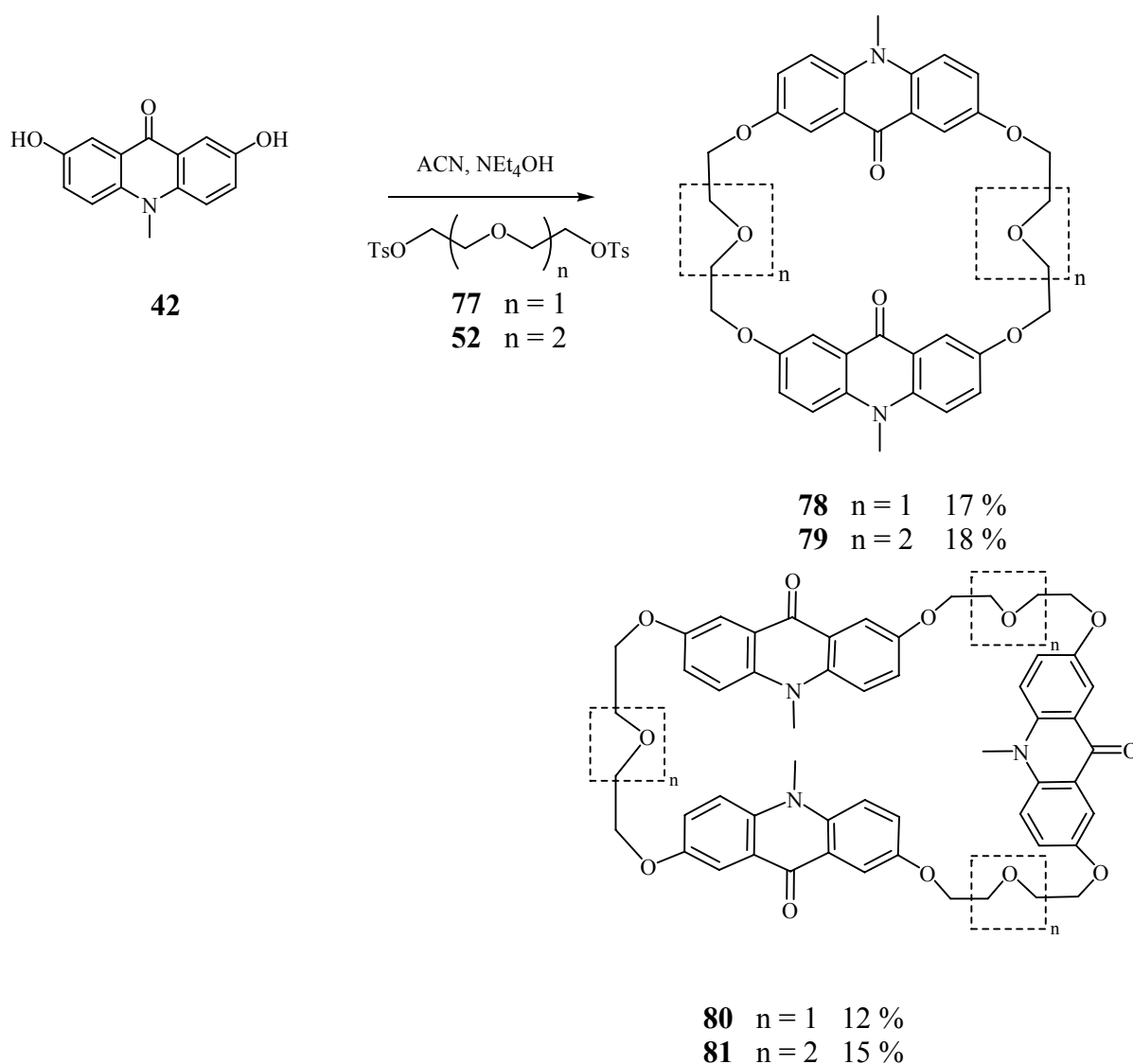


Abbildung 45:

Die isolierten Produkte zeigen, dass folgende Cyclisierungen ablaufen:

[2 + 2]-Ring Bis-(2,7-10-Methyl-acridin-9-on)-[28]-Krone[6] **78** und Bis-(2,7-10-methyl-acridin-9-on)-[34]-Krone[8] **79**

[3 + 3]-Ring Tris-(2,7-10-Methyl-acridin-9-on)-[42]-Krone[9] **80** und Tris-(2,7-10-methyl-acridin-9-on)-[51]-Krone[12] **81**

Die Gesamtausbeute an Acridonmakrocyclen von ca. 30 % lässt vermuten, dass auch Oligomere bzw. polymere Ketten gebildet wurden. Wegen schlechter Löslichkeit wurden diese bisher nicht isoliert und charakterisiert, so dass der Mechanismus der Cyclisierung nur postuliert werden kann. Wahrscheinlich sind die Acridonmoleküle aufgrund von π -Stapelwechselwirkungen aggregiert, so dass ein Triethylenglykolbistosylat **52** oder Diethylenglykolbistosylat **77** relativ problemlos an zwei

Acridonmolekülen angreifen kann. Der zweite Angriff kann entweder analog geschehen, oder die Acridonmoleküle trennen sich nach der Verbrückung, so dass nicht nur ein [2+2]-Ring, sondern auch ein [3+3]-Ring entsteht.

Um die Ausbeuten zu erhöhen wurden mögliche Templateffekte mit Alkalimetallen wie z.B. Natrium Ionen sowie Ammonium Salzen wie Tetraethyl- oder Tetrabutylammoniumhydroxid untersucht. Auf diesem Weg konnten keine Steigerung der Ausbeuten erreicht werden. Außerdem hat sich das Verhältnis der [2 + 2]- zu [3 + 3]-Makrocyclen nicht verändert. Man kann daraus die Schlussfolgerungen ziehen, dass die verwendeten Kationen keine Templateffekte hervorrufen.

Die Ringe wurden mittels Massenspektroskopie charakterisiert. Die ^1H -NMR-Spektren sind fast identisch, aber die Unterschiede ergeben sich bei den chromatographischen R_f -Werten und im Löslichkeitsverhalten. Die symmetrischen [2 + 2]-Ringe sind sehr schlecht löslich in allen gängigen Lösungsmitteln, dagegen ist die Löslichkeit der [3 + 3]-Ringe hervorragend.

Die [2 + 2]-Kondensation wurde auch mit dem 2,3-Dihydroxy-10-methylacridin-9-on **41** und dem Triethylenglykolbistosylat **52** unter gleichen Reaktionsbedingungen wie für **78** und **79** durchgeführt. Das Ziel war, den Ring **83** in einem Schritt herzustellen (Abbildung 46).

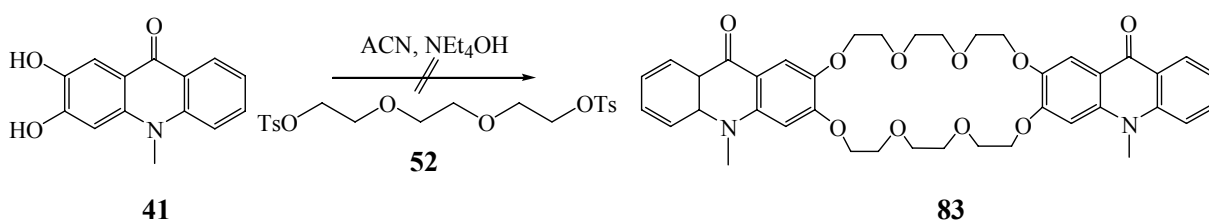


Abbildung 46:

Die Massenspektroskopie und die HPLC-Analyse detektierten überraschenderweise hauptsächlich den Makrocyclus **84** (Abbildung 47). Daraus kann man folgern, dass hier ein starker Präorganisationseffekt der Triethylenglykolkette, ähnlich wie bei **66** (Abbildung 38), auftritt. Nach dem ersten nucleophilen Angriff der Hydroxygruppe weist die Ethylenglykolkette die perfekte Größe auf, um mit der zweiten Hydroxygruppe intramolekular zu reagieren. Man erhält den Makrocyclus **84** in einer Ausbeute von 28 %.

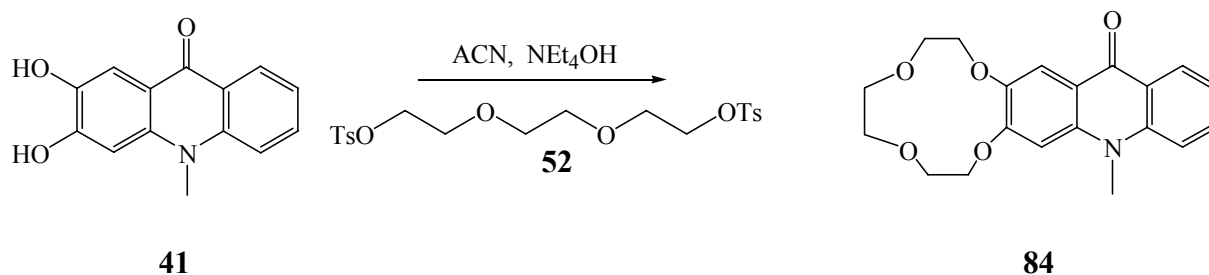


Abbildung 47:

Die Ringschlussreaktion wurde im Aceton und Kaliumcarbonat als Base untersucht. In diesen Fall konnte auch nur der Makrocyclus **84** in der Ausbeute von 25 % detektiert werden. Im weiteren Versuch mit Cäsiumcarbonat in Aceton konnte der Makrocyclus **84** in der Ausbeute von 11 % isoliert werden. Der Hohlraum des Makrocyclus **84** ist zu klein, um ein Pseudorotaxan zu bilden. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit die Komplexbierungsuntersuchungen mit Lithium Ionen durchgeführt. Die Komplexbildungskonstante beträgt $100 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Acetonitril $[\text{D}_3]$, 300 K).

2.4.3. Synthese der Acridanderivaten

Die N-methylierten Acridonderivate wurden durch Grignard-Reaktionen in Acridane überführt. Die Umsetzung der Acridonderivate erfolgt mit Phenylmagnesiumbromid in THF als Lösungsmittel. Die Synthesen bereiten keine Schwierigkeiten, sofern die Verbindungen in THF löslich sind. Die Bedingungen für die Grignard-Reaktionen wurden von Marxer^[125] übernommen.

Die in den Grignardreaktionen entstehenden tertiären Alkohole fallen auf Grund ihres Molekülbaus in die Klasse der sogenannten Carbinolbasen^[126]. Diese Pseudobasen^[127], die mit dem mesomeren Kation, nämlich $[\mathbf{25a} \text{ I} \leftrightarrow \mathbf{25a} \text{ II}]$ ^[128] im Gleichgewicht^[129] stehen (Abbildung 48), verändern ihre Struktur in Säure-Base-Reaktionen, sind aber keine klassischen Protonenakzeptoren oder –donoren im Sinne der Säure-Base-Definition von Brönsted.

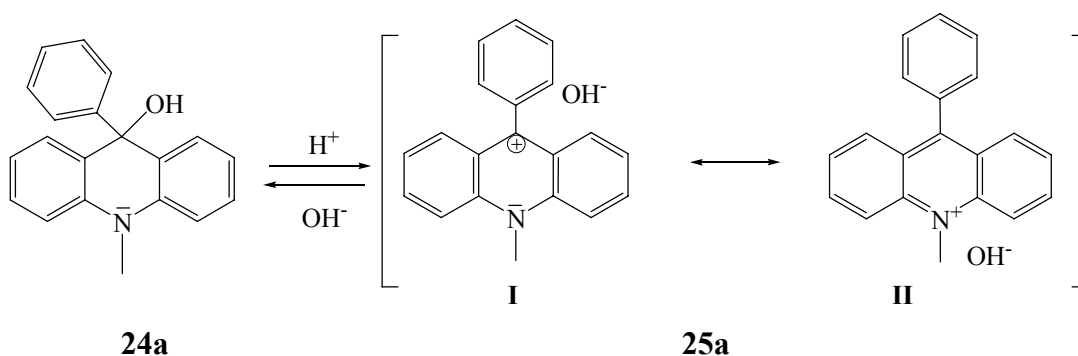


Abbildung 48:

Im Acridinium ist die Elektronendichte in der 9-Position sehr gering. Dies wird vor allem in der Grenzstruktur I deutlich. Damit kann auch die große Affinität von Hydroxidionen zum Kohlenstoffatom

erklärt werden, woraus letztendlich der Übergang zum Acridan **24a** resultiert. In der Grignard-Reaktion wird zunächst der tertiäre Alkohol (das Acridan) gebildet, welcher farblos ist. Geringe Mengen an Säure bewirken jedoch die Abspaltung von Hydroxidionen als Wasser und die Umwandlung in das Acridiniumsalz, welches gelb-grün fluoresziert. Die gelbe Färbung und intensive Fluoreszenz sind für alle Acridiniumsalze charakteristisch.

Auf die wässrige Aufarbeitung, die sonst nach Grignard-Reaktionen üblich ist, wurde verzichtet, weil das Produkt wasserlöslich ist. Zur Reinigung des Produktes und Abtrennung von Ausgangsstoffen wurde eine Säulenchromatographie durchgeführt. Doch schon das Kieselgel reicht aus, um das Acridan in das geladene Acridiniumsalz zu überführen. Deshalb ist es nötig, als Laufmittel ein Gemisch von Methanol, Wasser und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung in Wasser zu benutzen. Dies bereitet einige Schwierigkeiten, da man das Ammoniumsalz und Kieselgel durch Waschen mit Acetonitril oder Chloroform aus dem isolierten Produkt entfernen muss. Bei manchen Derivaten wurde das Chlorid gegen Hexafluorophosphat ausgetauscht. So behandelt, fielen alle Acridiniumsalze aus Wasser aus. Acridiniumsalze ließen sich allgemein besser reinigen als Acridane. Vor allem konnte der Reinigungsprozess hervorragend durch die ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

Wie aus der Zusammenstellung in Abbildung 49 zu entnehmen ist, wurde eine ganze Reihe von Acridiniummakrocyclen synthetisiert.

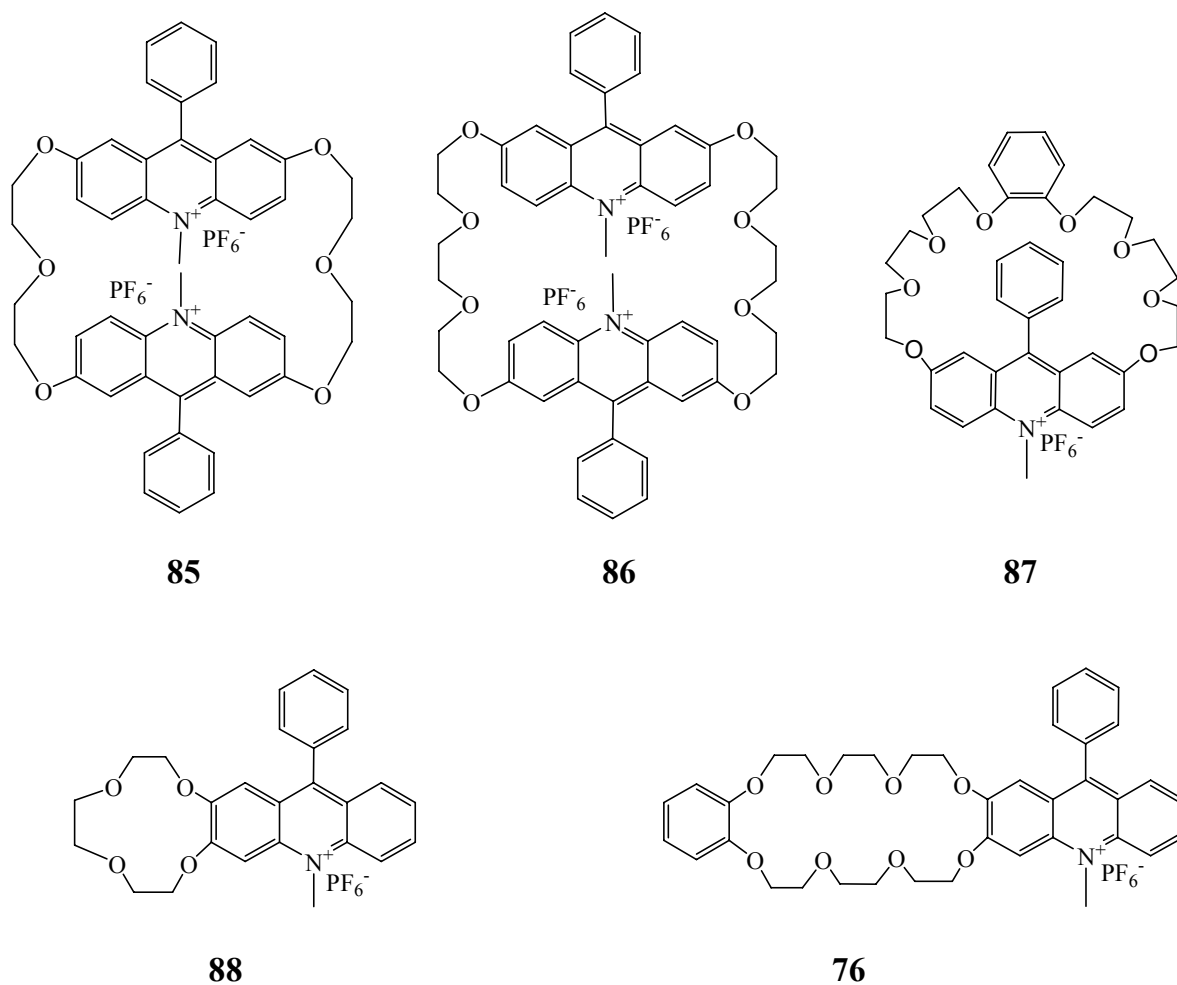


Abbildung 49:

Die Acridinium Salze lassen sich bei Raumtemperatur durch Auflösen in Dichlormethan mit Tetraethylammonium Hydroxid (25 %ige Lösung in Methanol) oder Natriummethoxid in Methoxyacridane überführen. Mit Tetraethylammonium Hydroxid (20 %ige Lösung in Wasser) oder wäss. KOH-Lösung wurden bei Raumtemperatur Hydroxyacridane erhalten (Abbildung 50).

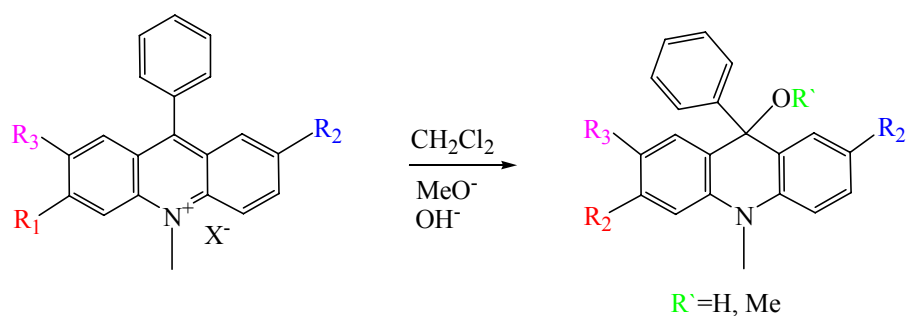


Abbildung 50: Allgemeine Synthese der Acridanderivaten.

Der nucleophile Angriff von Hydroxid- oder Alkoxidionen ist als Reaktion pseudo-erster Ordnung definiert. Beispielsweise beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für ein Ethoxidion^[130] in Ethanol $k = 58.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ und für Methoxidion ist sie noch rascher. Die Reaktion wird durch das Verschwinden der gelben Färbung der Lösung mittels UV-Vis-Spektroskopie detektiert. (Die Spektren sind dem Kapitel 5.2. zu entnehmen). Um die Acridane zu erzeugen, kann man auch eine mildere Methode anwenden (s. a. Kap. 4). Auf diese Weise wurden folgende Acridanmakrocyclen synthetisiert (Abbildung 51).

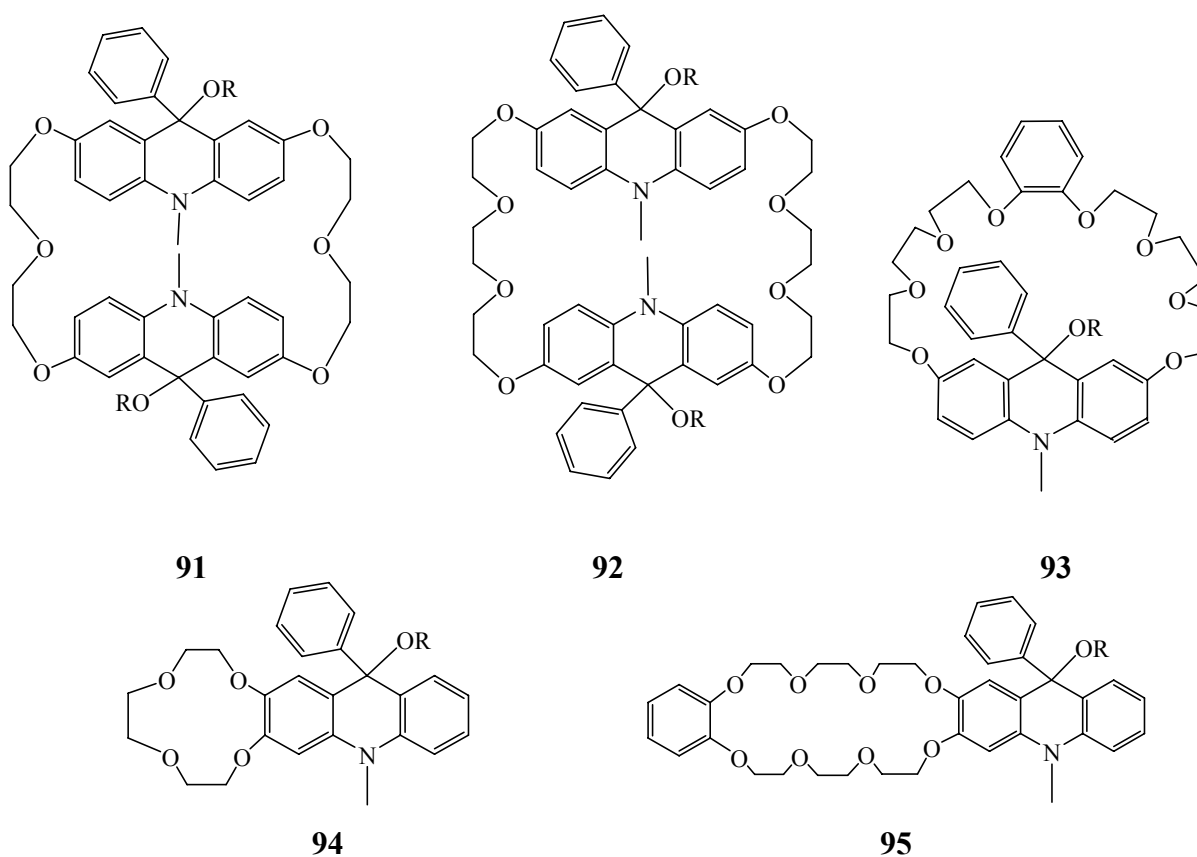


Abbildung 51: Die hergestellten Acridanmakrocyclen.

Im ^1H -NMR-Spektrum kann die Bildung des Acridans leicht durch die starke Signalverschiebung erkannt werden. Alle Protonensignale des aromatischen Bereiches erscheinen beim Acridinium zwischen $\delta = 8.8 - 7.2$ ppm und bei Acridanen zwischen $\delta = 7.3 - 6.7$ ppm. Besonders bemerkenswert sind die Tieffeldverschiebungen der Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom ($\Delta\delta = 1.5$ ppm) und der $\text{H}_{4,5}$ -Signale ($\Delta\delta = 2.0$ ppm) im Acridan. In der Abbildung 52 sind zwei ^1H -NMR-Spektren von einem Makrocyclus in der Acridinium- **87** und Acridan- **93** Form dargestellt.

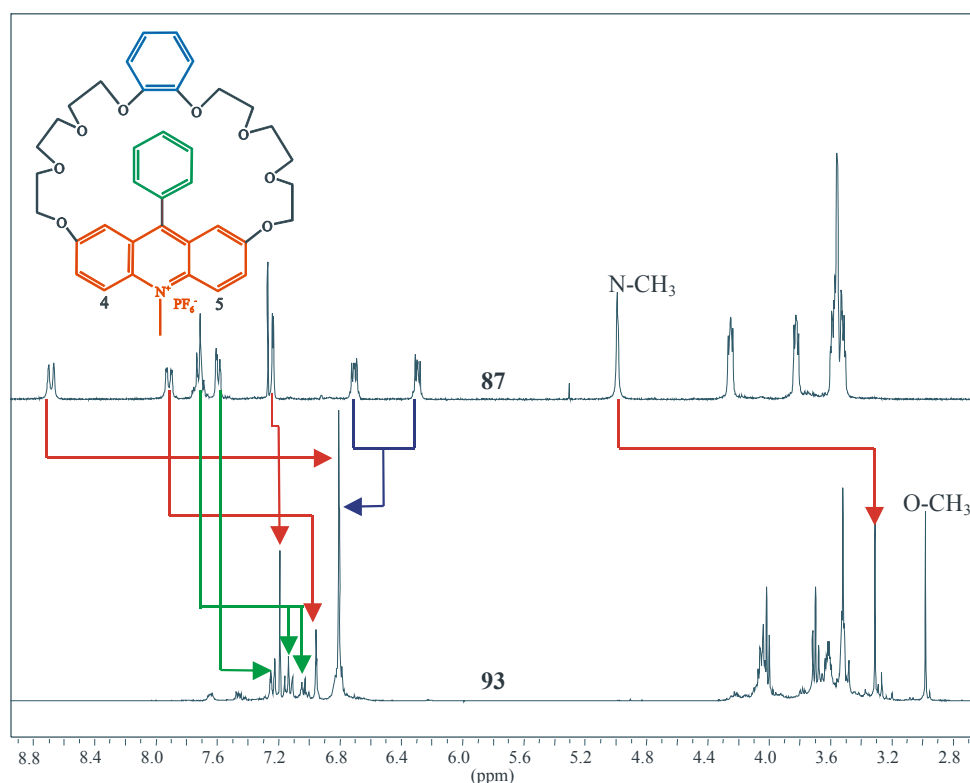


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum von Acridiniumring **87**, ^1H -NMR-Spektrum von Acridanring **93**. Beide Spektren wurden in Chloroform [D] aufgenommen.

Alle Acridinium- (rote Pfeile) sowie Phenylsignale in der 9-Position (grüne Pfeile) sind im Vergleich zum Acridan - was auch zu erwarten ist - tieffeldverschoben. Überraschend ist nur das Verhalten der Brenzcatechinsignale (blaue Pfeile). Diese sind erstens im Acridinium **87** in zwei Signalsätze aufgespalten, was für das Auftreten einer Asymmetrie spricht, und zweitens fallen sie im Acridan **93** zusammen und erfahren eine Tieffeldverschiebung. Eine intramolekulare Wechselwirkung der elektronenreichen Brenzcatechineinheit mit der elektronenarmen Acridiniumeinheit kann nicht ausgeschlossen werden. Jedoch durch die Wechselwirkung sollte dieser Donor im ^1H -NMR-Spektrum entschirmt werden, d.h. die δ -Werte sollten zu höheren Werten verschoben werden. Tatsächlich wird eine starke Verschiebung zu niedrigen δ -Werten beobachtet, was auf eine sandwichartige Anordnung der aromatischen Einheiten deutet^[131], wie es für π - π -Stecking-Wechselwirkungen typisch ist.

Beim Vergleich der Lage der Acridiniumsignale im Makrocyclen **87** mit der chemischen Verschiebung der Signale des Fadens **49** (Abbildung 53) stellt man eine Hochfeldverschiebung der Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom ($\Delta\delta = 0.2$ ppm) und der $\text{H}_{4,5}$ - Signale ($\Delta\delta = 0.2$ ppm) sowie der $\text{H}_{3,6}$ - Signale ($\Delta\delta = 0.2$ ppm) fest. Die $\text{H}_{1,8}$ -Signale (blau markiert) sind dagegen um 0.2 ppm tieffeldverschoben. Dieser Befund ist ein weiterer Beleg dafür, dass es sich um eine intramolekulare Wechselwirkung handelt.

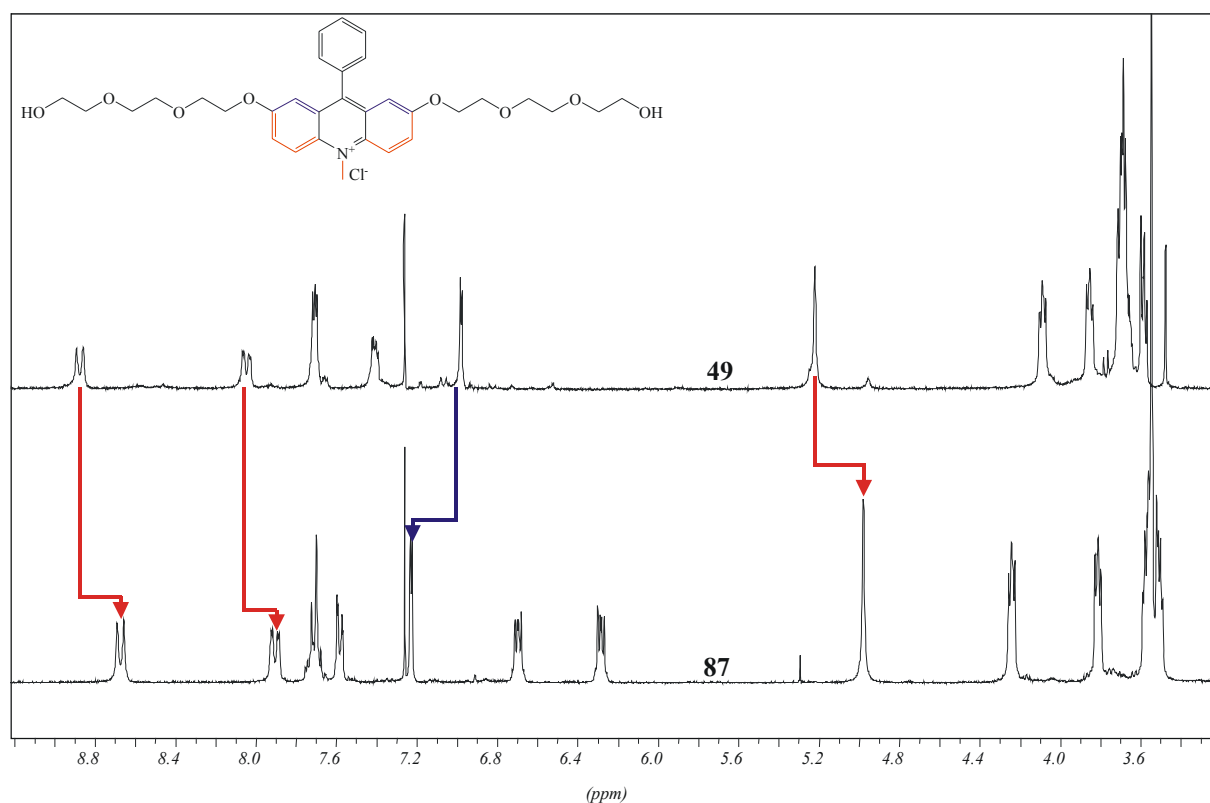


Abbildung 53: ^1H -NMR-Spektren in Chloroform [D] von: molekularen Faden **49** und Makrocyclus **87**.

Ein Vergleich der UV-Vis-Spektren der Verbindungen **49** und **87** gibt keine Hinweise auf π - π -Wechselwirkungen. Es wurde keine neue Bande im Spektrum von **87** gefunden. Nur die Emissionsbande im Fluoreszenzspektrum für den Makrocyclus **87** ist im Vergleich zu **49** um 50 nm bathochrom verschoben (Abbildung 54). Die Verschiebung kann als eine intramolekulare π - π -Bande^[132] interpretiert werden.

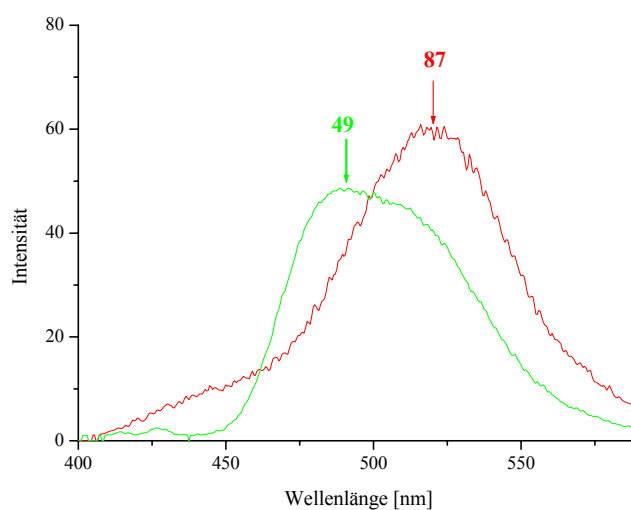


Abbildung 54:

Aus der Literatur sind ähnliche Donor-Akzeptor-Cyclophane^[133] bekannt, die auf Phenothiazin-bipyridin-Basis beruhen.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Makrocyclus **76** wurde eine ungewöhnlich große Signalbreite festgestellt, die eine Selbstkomplexierung bedeuten könnte. Das Massenspektrum zeigt auch ein Signal mit geringer Intensität, das einem Dimer entspricht. Abbildung 55 zeigt, in welcher Weise die Selbstkomplexierung vorliegen kann. Die Balken stellen Acridiniumeinheiten als planare Moleküle ohne Verdrillung des Phenylringes dar. Die partiell positiven Bereiche stellen den elektronenarmen Teil und die partiell negativen Bereiche stellen die Brenzcatechineinheiten dar.

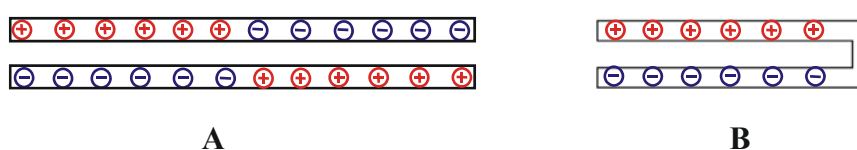


Abbildung 55: Möglichkeiten der Komplexierung des Acridiniumringes **76**, **A**- Intermolekular, **B**- Intramolekular.

Zur Untersuchung der These einer Selbstkomplexierung wurde eine Verdünnungsreihe in Chloroform [D] erstellt und mit Hilfe ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Alle Änderungen der chemischen Verschiebung innerhalb der Verdünnungsreihe lagen im Bereich von 50 Hz. Außerdem war bei Verdünnung keine Abnahme der Signalbreite zu beobachten. Das bedeutet, es handelt sich nicht um eine intermolekulare sondern um eine intramolekulare Komplexbildung (B- Variante in Abbildung 55). Denn bei intramolekularen Wechselwirkungen ist die Resonanzfrequenz der betreffenden Protonen von der Konzentration unabhängig.

2.4.4. Konformation der Acridiniummakrocyclen **85** und **86**

Verglichen wurden die ^1H -NMR-Signale von Bis(2,7-10-methyl-9-phenyl-acridinium)-[28]-Krone[6] Bishexafluorophosphat **85b** und Bis(2,7-10-Methyl-9-phenyl-acridinium)-[34]-Krone[8] Bishexafluorophosphat **86b**. Es handelt sich dabei um zwei Ringe, die sich lediglich um zwei Ethylenoxyeinheiten voneinander unterscheiden (Abbildung 56). Es wurde festgestellt, dass im Fall des kleineren Ringes **85b** die Signale des Phenylringes in der 9-Position auf zwei Signalsätze (rote Pfeile) aufgespalten sind. Diese Aufspaltung tritt auch für die Ethylenoxyeinheiten (blaue Pfeile) ein, bei denen statt zwei Triplets vier Signalsätze beobachtet wurden. Das Signal der Acridiniumprotonen in der 3-Position ist im Fall von **85b** stark hochfeldverschoben. Andere Acridiniumprotonen sind nicht betroffen, denn sie geben nur einen Satz von Signalen.

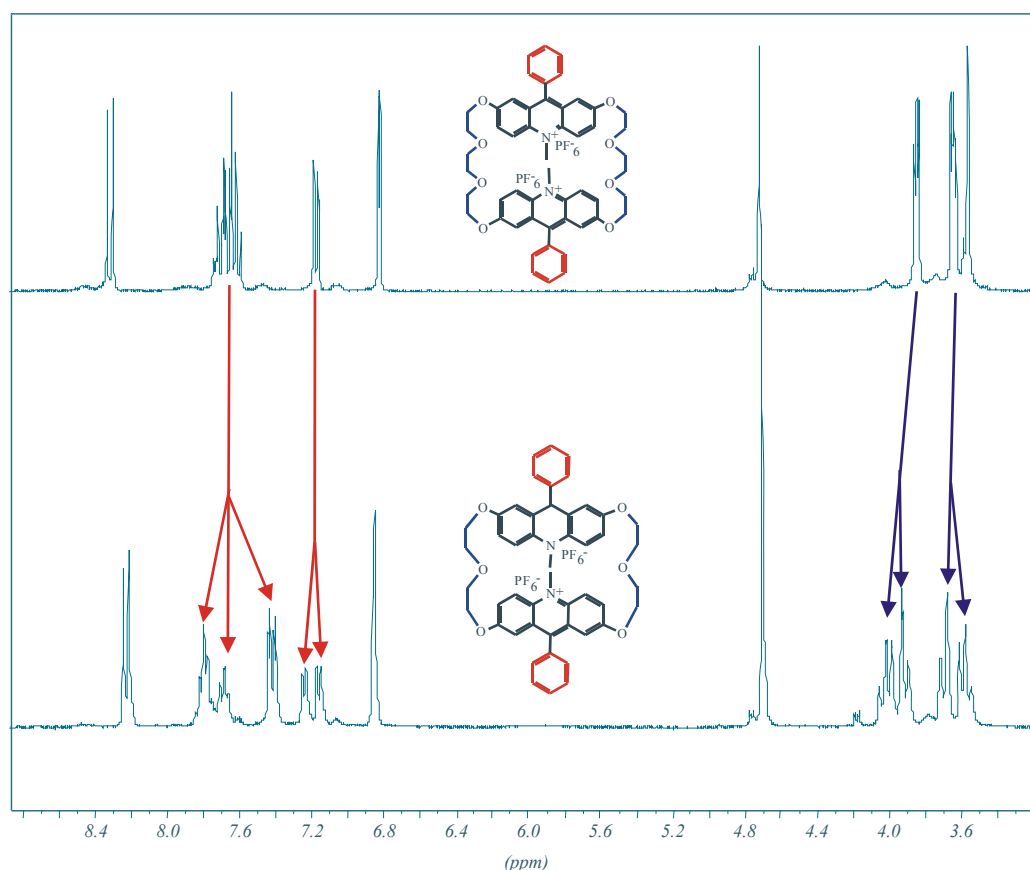


Abbildung 56: ^1H -NMR-Spektren in Acetonitril $[\text{D}_3]$, Makrocyclus **86b**; Makrocyclus **85b**.

Die Ursache dieses Verhaltens kann nur durch eine Einschränkung der Beweglichkeit im kleineren Ring erklärt werden. Dadurch sind die Aromateneinheiten sowie die Spacer nicht mehr äquivalent und rufen getrennte Signale hervor. Die Flexibilität der Verbindung kann mittels dynamischer ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Für die Untersuchung des dynamischen Verhaltens wurden die ^1H -NMR-Spektren der Substanz **85b** in Acetonitril $[\text{D}_3]$ in einem Bereich von 298 K bis 343 K im Abstand von 10 K gemessen. Falls es zu einem Durchschwingen der Acridiniumeinheit kommt, verschwindet bei höherer Temperatur die Aufspaltung der Phenyl- und Ethylenoxysignale. Zusätzlich sollten die beiden Signallagen zusammenlaufen, bis bei der Koaleszenztemperatur nur noch ein Signal für die Einheiten zu beobachten ist. In Acetonitril $[\text{D}_3]$ konnte dieses Verhalten zwar beobachtet werden, aber zur Bestimmung der Koaleszenztemperatur war es nötig, die Messungen im DMSO $[\text{D}_6]$ im Bereich zwischen 298 K und 363 K durchzuführen.

Die Koaleszenztemperatur liegt bei $T_c = 353 \text{ K}$ (das rote Spektrum in Abbildung 57).

Interessanterweise beobachtet man eine Hochfeldverschiebung für die Acridiniumprotonen, die Methylgruppe und die H_4 -Position sowie eine Tieffeldverschiebung für H_3 und H_1 in Abhängigkeit von der Temperatur. Zusätzlich stellt man für die H_3 -Signale (blaue Pfeile) der Acridiniumeinheit eine Koaleszenztemperatur von $T_c = 333 \text{ K}$ (das blaue Spektrum in Abbildung 57) fest.

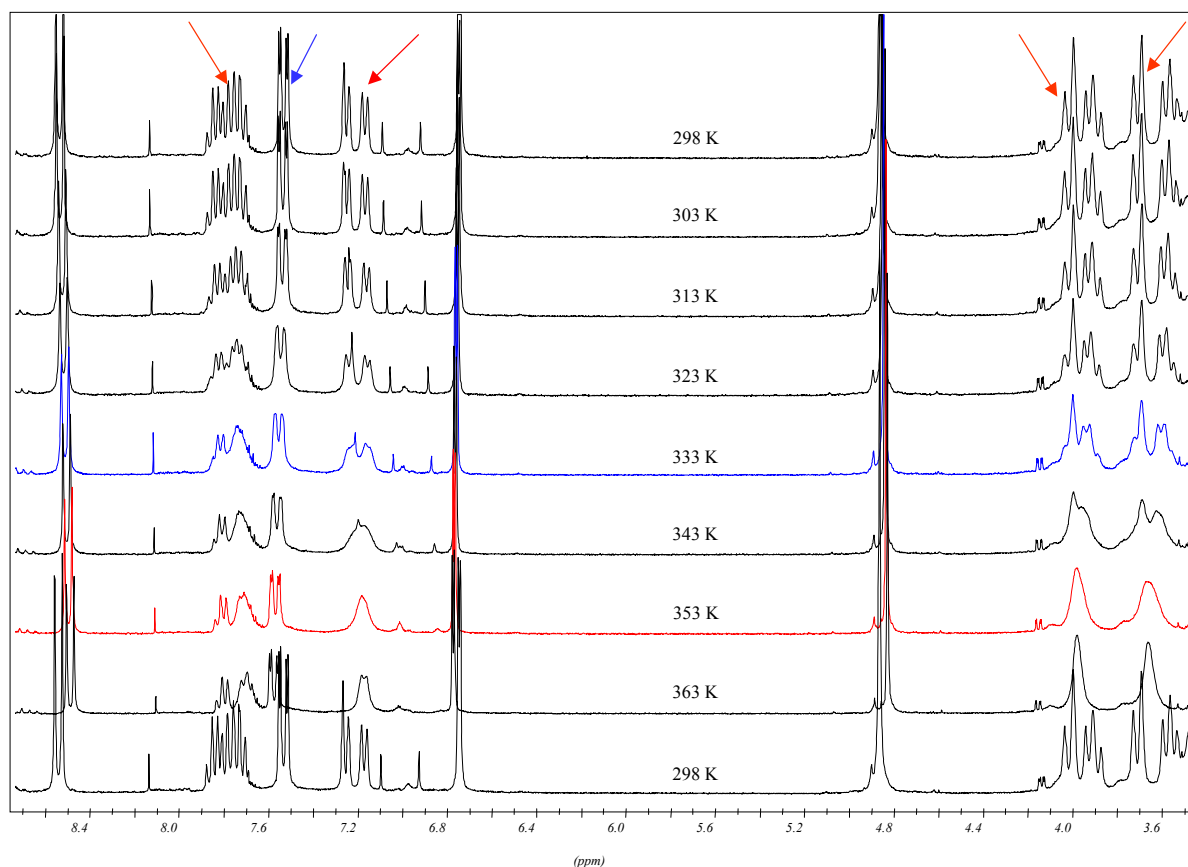


Abbildung 57: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren von **85b** in DMSO [D₆]. Die beiden Koaleszenztemperaturen sind blau und rot markiert.

Unter der Verwendung der Beziehung

$$k_{\text{Koal.}} = 2.22\Delta\nu \quad (1.)$$

für den Austausch zwischen zwei Positionen gleicher Besetzung kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{Koal.}}$ am Koaleszenzpunkt abschätzen, wobei $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ der Differenz zwischen der Resonanzfrequenz der Kerne in der Position A und der Position B entspricht. Für die Acridiniumprotonen beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit $k_{\text{Koal.}} = 6 \text{ Hz}$ und für die Phenyl- und Spacerprotonen beträgt $k_{\text{Koal.}} = 54 \text{ Hz}$.

Weiterhin kann man mit Hilfe der Eyring-Gleichung^[134] eine Abschätzung der Energiebarriere des betreffenden Vorgangs bei der Koaleszenz-Temperatur T_c berechnen^[135].

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \left(22.96 + \ln \frac{T_c}{\Delta\nu} \right) \quad (2.)$$

Für die $T_c = 333 \text{ K}$ beträgt die freie Aktivierungsenergie $\Delta G = 18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für $T_c = 353 \text{ K}$ beträgt $\Delta G = 18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Durch die hohe Symmetrie des Ringes werden sehr intensive NOE-Signale hervorgerufen, da alle Signale mit einer vierfachen Intensität auftreten. Aus den ¹H-ROESY-Spektren wurde eine

Fernkopplung eines Signalsatzes des ortho-Phenylprotones mit der Etoxybrückenprotonen (rote Pfeile) und die Fernkopplung der 1,8-Acridiniumprotonen mit allen Spacerprotonen sowie mit dem ortho-Phenylproton (blaue Pfeile) für die Verbindung **85b** registriert (Abbildung 58).

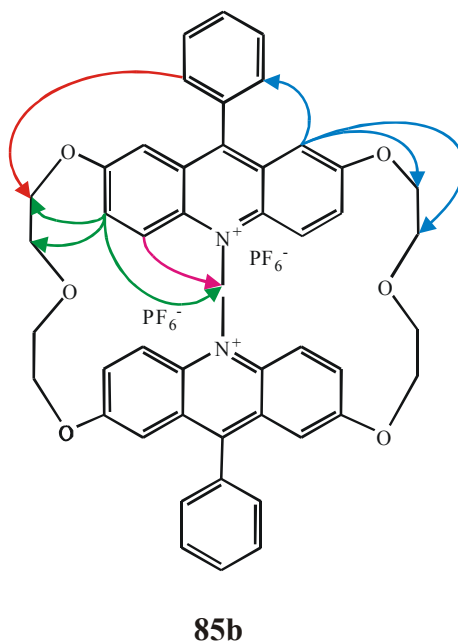


Abbildung 58: Fernkopplungen, die aus ^1H -ROESY-Spektren von **85b** in Acetonitril $[\text{D}_3]$ bei 298 K zu entnehmen sind.

Der Abstand zwischen den Ethylenoxyprotonen und Phenylprotonen in der 9-Position, der aus MM2-Berechnungen zu entnehmen ist, beträgt 3.9 Å und zwischen den beiden Acridiniumeinheiten 5.3 Å.

Das H-H-Cosy Spektrum am 600 MHz Gerät liefert eindeutige Aussagen über die Art des dynamischen Prozesses. H-H-Kopplungen der Ethylenoxyprotonen beweisen, dass die axialen und equatorialen Protonen unterschiedliche Signalsätze geben. Somit wird die Aufspaltung der Ethylenoxysignale durch eine Behinderung der Rotation um die C-C-Bindungsachse verursacht (Abbildung 59).

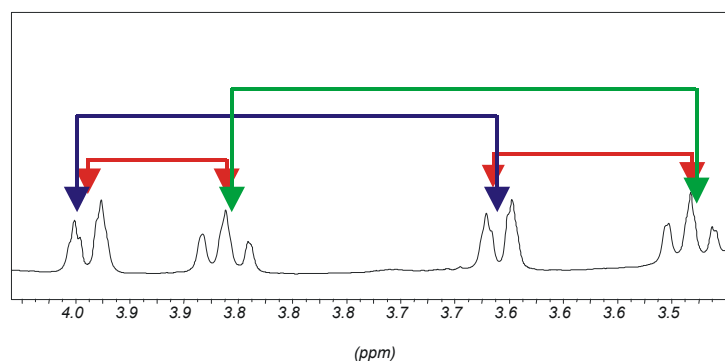


Abbildung 59: Ein Ausschnitt aus ^1H -NMR-Spektrum von **85b** bei 600 MHz (DMSO $[\text{D}_6]$). Mit Pfeilen sind die H-H-Cosy Kopplungen der Ethylenoxyprotonen untereinander markiert.

Die unterschiedliche Multiplizität der Signale kann aus der Karplus und Conroy^[135] vorhergesagter Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstanten von Diederwinkel zwischen den betreffenden CH-Bindungen erklärt werden.

Die Aufspaltung der Phenylprotonen in der 9-Position ist durch die Einschränkung der Bewegung der Phenylgruppen um die C-C-Bindungsachse zu interpretieren. Durch den kurzen Spacer sind die Phenylgruppen sterisch zu gehindert, als dass sie sich bei Raumtemperatur frei drehen könnten. Die dargestellte Struktur (Abbildung 60) resultiert aus MM2-Berechnungen. Sie stimmt mit der Aufspaltung der Phenyl- und Ethylenoxyprotonen im ¹H-NMR-Spektrum und im ROESY-Spektrum bei 298 K in Acetonitril [D₃] sowie mit den temperaturabhängigen Messungen überein.

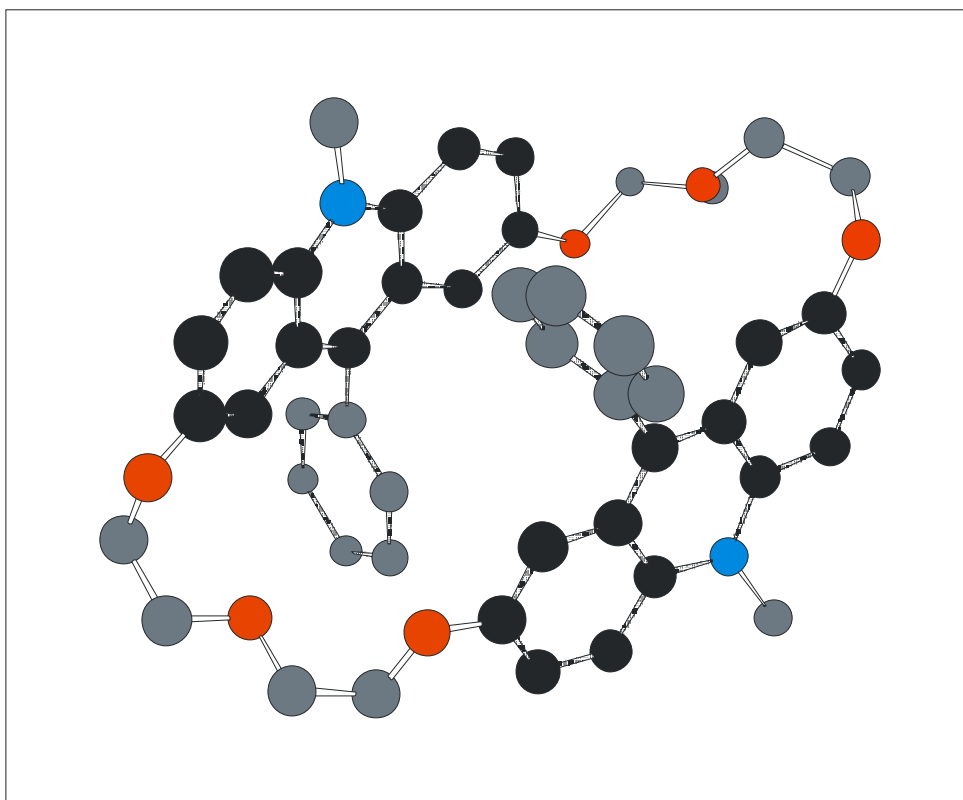


Abbildung 60: Die mit MM2 berechnete Struktur des Acridiniumringes **85**.

2.5. Synthese und Eigenschaften der Akzeptorfäden

Die in Kapitel 2.4 beschriebenen Ringe enthalten alle die 10-Methyl-9-phenylacridaneinheit. Diese Ringe mit ihren Elektronendonoreinheiten könnten mit Elektronenakzeptor-Fäden wechselwirken. Es wurde eine ganze Reihe von Akzeptorfäden (Abbildung 61) synthetisiert und anschließend hinsichtlich der Komplexbildung untersucht.

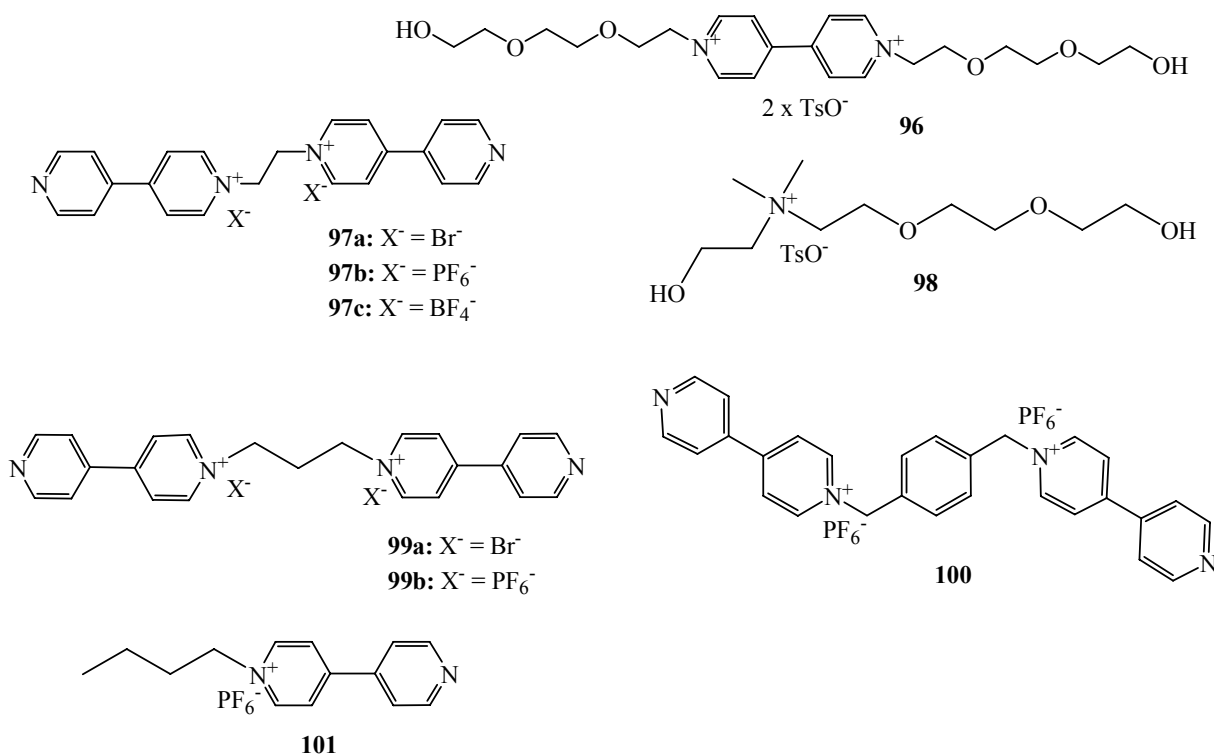


Abbildung 61:

Die Synthese wurde in DMF^[136] (**99** und **98**), Acetonitril (**97** und **100**), Toluol (**101**) oder ohne Lösungsmittel (**96**, **98**) durchgeführt. Als Ausgangssubstanzen dienten Alkylbromide (**97**, **99**, **100**, **101**) oder Triethylenglykolmonotosylat (**96**, **98**). Probleme traten bei der Reinigung auf. Alle Fäden ließen sich schlecht chromatographieren. Zusätzliche Schwierigkeiten bereitete die Abtrennung von Ammoniumchlorid. Die Reinigung erfolgte deshalb durch Überführung in ein wasserunlösliches Salz. Die Löslichkeit der Fäden in Abhängigkeit von den Gegenionen gibt die Tabelle 2 wieder. Es zeigte sich, dass in den meisten Fällen die Hexafluorophosphate die schlechteste Löslichkeit besitzen.

Tabelle 2: Wasserlöslichkeit der Salze + gut; - schlecht

	96	98	101	99	97
Cl ⁻	+	+	+	+	+
Br ⁻	+	+	+	+	+
BF ₄ ⁻	+	+	+	+	-
PF ₆ ⁻	+	+	+/-	-	-

Die Fäden **96** und **98** sind unabhängig vom Gegenion sehr gut in Wasser löslich. Außerdem treten sie bei RT als Öle auf. Die Reinigung erfolgte in diesen Fällen durch Abtrennen der Ausgangsstoffe mittels Extraktion. In der Literatur ist für ähnliche Derivate^[137, 138] bekannt, dass die Reinigung und letztendlich die Charakterisierung durch Komplexbildung mit Platinsalzen möglich ist.

Bezüglich der Reaktivität der Alkylbipyridiniumsalze gilt, dass sie in neutralem und saurem Medium stabil sind, während unter basischen Bedingungen die Alkyl-N-Bindung gespalten werden kann. Farrington et al.^[139] sowie Bard et al.^[140] haben folgende Reaktion von Methylviologen **102** in Methanol beobachtet:

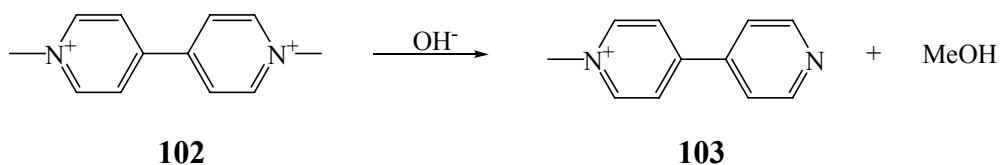


Abbildung 62:

Für einen potentiellen Faden im Acridanrotaxan könnte dies Schwierigkeiten geben. Denn während der Photoreaktion werden Hydroxy- oder Methoxidionen freigesetzt, die dann zu Nebenreaktionen führen könnten. Es sind andererseits Arbeiten von Stoddart et al.^[141] veröffentlicht worden, in denen mit Alkyl-Viologen im basischen Medium (Triisopropylamin) erfolgreich gearbeitet wurde.

3. Komplexierungsuntersuchungen mit Acridinium- bzw. Acridanmakrocyclen

Zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten und damit $\Delta G_{\text{Komplex}}$ -Werten dienen spektroskopische Titrationsen^[142]. Man detektiert eine zur Konzentration proportionale Größe, z. B. Absorption, Fluoreszenz, Leitfähigkeit oder NMR-Signale. NMR-Methoden haben gegenüber z. B. UV-Vis-Spektroskopie den Vorteil, mehrere unabhängige Signale für die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten zu liefern. Alle Komplexbildungskonstanten in dieser Arbeit wurden mit Hilfe der ^1H -NMR-Titrationsen bestimmt. Es wurden schnelle sowie langsame Austauschsignale bezogen auf die NMR-Zeitskala beobachtet. Für einen schnellen Austausch wurden die Komplexbildungskonstanten aus den Titrationskurven durch eine nichtlineare Kurvenanpassung erhalten. Die Auswertung erfolgte dann nach bekannten Methoden^[143-145] mit Hilfe folgender Gleichung^[146]:

$$\delta = \delta_{\text{Faden}} - \left(\frac{\Delta\delta}{2} \right) \left(b - \sqrt{b^2 - 4R} \right) \quad \text{mit} \quad b = 1 + R + \frac{1}{(K[\text{Faden}_0])} \quad (3.)$$

δ - beobachtete chemische Verschiebung des Fadens in Abhängigkeit von der Ringkonzentration;
 δ_{Faden} - chemische Verschiebung des Fadens. $\Delta\delta$ - maximale chemische Verschiebung des Fadens, R = $[\text{Faden}]/[\text{Ring}]$.

3.1. Komplexierungsversuche mit Makrocyclen der Hohlraumgröße: [28]-Krone[6] (85) bzw. (91) und [34]-Krone[8] (86) bzw. (92)

Für die beiden Ringe **85** und **86** wurden die ^1H -NMR-Titrationsen mit drei potentiellen Donorfäden **104**^[147] **105**^[148], und **106**^[149] in Acetonitril $[\text{D}_3]$ durchgeführt (Abbildung 63).

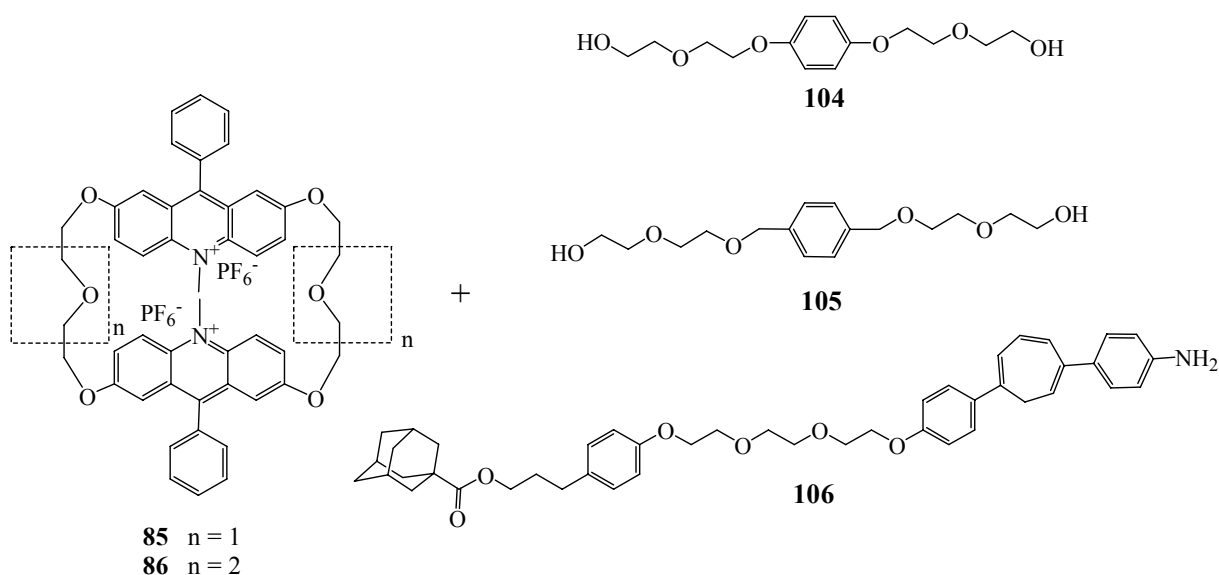


Abbildung 63:

Weder für die Makrocyclen noch für die Fäden konnte eine chemische Verschiebung der Protonensignale festgestellt werden. Weiterhin wurden die Acridanmakrocyclen **91** und **92** mit einem Akzeptorfaden **97c** im Acetonitril [D_3] für $R = [R]/[F] = 1-6$ auf die Komplexierung untersucht (Abbildung 64). Die NMR-Titrations lieferten keine Hinweise auf die Komplexierung.

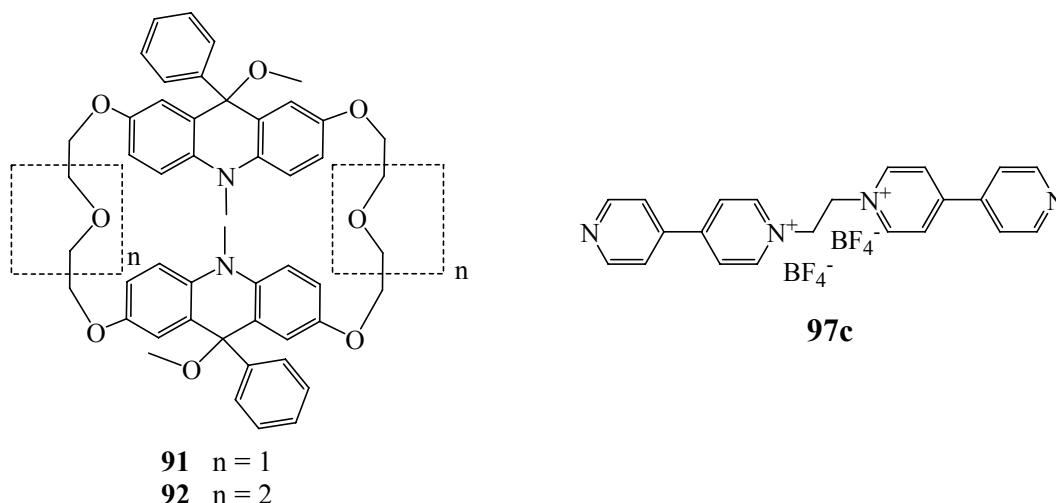


Abbildung 64:

Vermutlich ist der Hohlraum dieser Makrocyclen durch die Phenylgruppen in der 9-Position für verschiedene Fäden nicht zugänglich und die Bildung des Pseudorotaxans damit behindert.

3.2. Komplexierungsversuche mit Kronenether **93**

Es wurde eine Wechselwirkung zwischen dem Ring **93** und Bis-2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethanolbipyridinium Bistosylat **96** in Chloroform [D] untersucht.

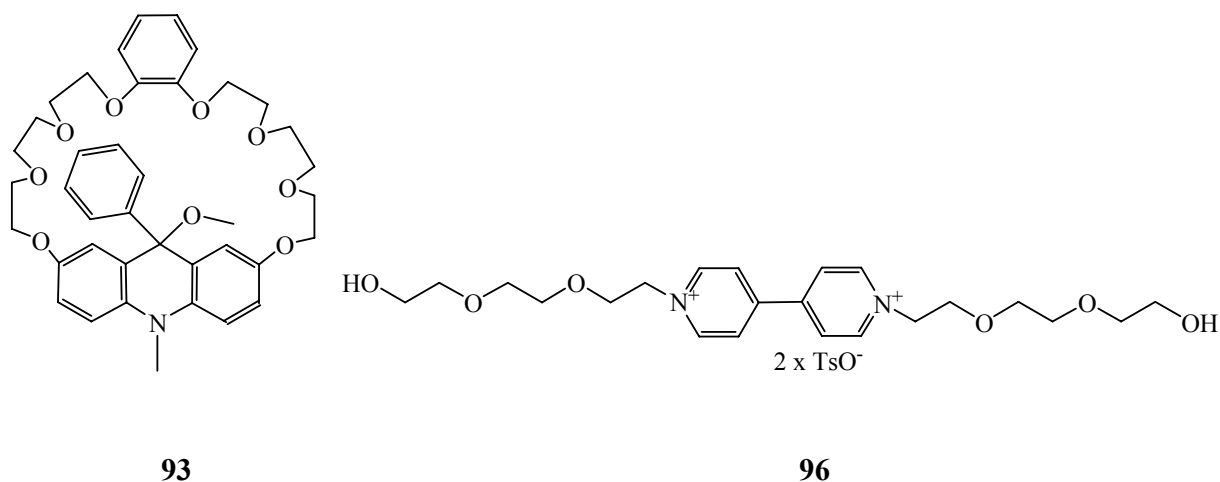


Abbildung 65:

Die Bipyridiniumsignale und die Signale der CH₂-Gruppe am Bipyridiniumstickstoff von Faden **96** waren stark verbreitert (Abbildung 66), die chemische Verschiebung war jedoch sehr klein ($\Delta\delta = 18$ Hz). Bei den N⁺-CH₂- Signalen wurde eine starke Signalverbreiterung beobachtet. Zusätzlich ändert sich die chemische Verschiebung der Protonen des Gegenions. Deshalb ist die NMR-Titration nicht auswertbar.

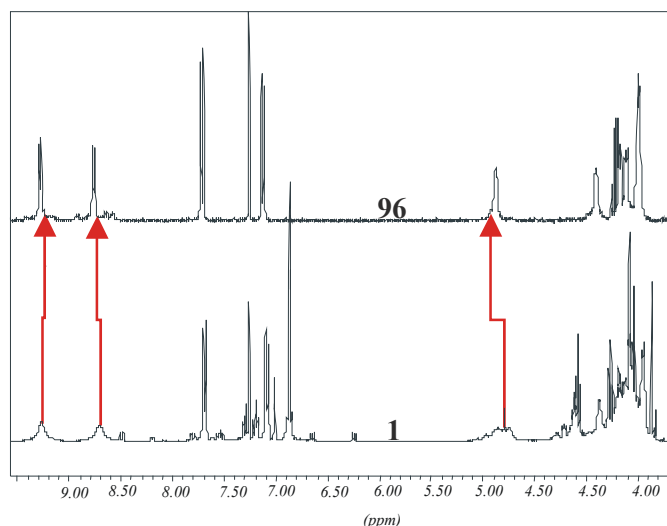


Abbildung 66: ¹H-NMR-Spektren in Chloroform [D] Faden **96**, 1: Makrocyclus **93** mit Faden **96** im 1:1 Verhältnis.

Eine Rotaxansynthese im Chloroform und mit 2-Isocyanat-1,3,5-triisopropyl-benzol als Stopper hat nicht zum Rotaxan geführt, deswegen muss davon ausgegangen werden, dass das System (Faden **96** und Ring **93**) kein Pseudorotaxan bildet.

3.3. Komplexierungsversuche mit Makrocyclen der Hohlraumgröße 24C8

Nachdem die Komplexierungsuntersuchungen mit neuen Acridanringen (**91**, **92**, **93**) sowie Acridiniummakrocyclen **85**, **86** zu keinen Pseudorotaxanen geführt haben, wurde ein photoaktiver Acridankronenether **95** synthetisiert. Dessen Hohlraumgröße ist jener aus der Literatur bekannten Größe des Makrocyclus **59** vergleichbar. Um die sterische Hinderung der Acridaneinheit zu unterdrücken, wurde die photoaktive Einheit seitlich des Makrocyclus lokalisiert. Die neuen Makrocyclen: **74** mit Acridoneinheit, **76** mit Acridinium- und **95** mit Acridaneinheit wurden hinsichtlich ihrer Komplexierung untersucht. Als Modellverbindung wurde zunächst der Makrocyclus **59** benutzt, um eine Komplexierung mit den Akzeptorfäden (s. Abbildung 61) zu testen. Als Kriterium einer Komplexierung dienen Protonenresonanzen im ¹H-NMR-Spektrum.

3.3.1. Bis-2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethanol-bipyridinium Bistosylat (**96**)

Das Komplexierungsverhalten von DB24C8 **59** und Bis-2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethanol-bipyridinium Bistosylat **96** (Abbildung 67) in Nitromethan [D_3] wurde für das Verhältnis $R = [R]/[F] = 2.5$ bestimmt. Es wurde jedoch weder eine chemische Verschiebung der Ring- noch der Fadensignale beobachtet.

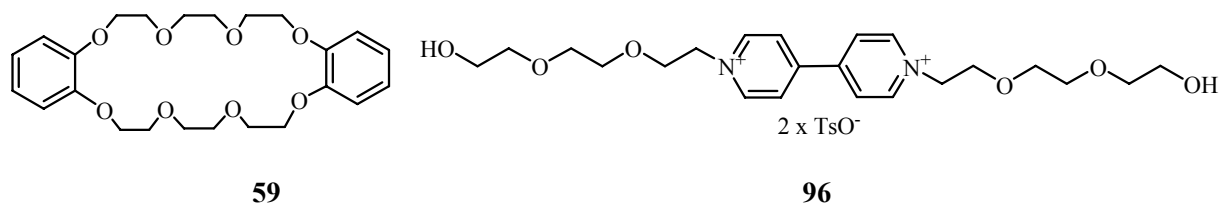


Abbildung 67:

Die hier möglichen Wechselwirkungen ($N^+ \cdots O$ -Wechselwirkungen, $C-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen) kommen also entweder nicht zu Stande oder reichen für eine signifikante Komplexierung nicht aus. Ähnliche Ergebnisse wurden bei Stoddart et al. mit Dibenzylparaquat beobachtet.^[150, 151] Die Autoren haben keine Hinweise auf eine Komplexbildung zwischen Benzylviologen und **59** gefunden.

3.3.2. N,N'-Dimethyl-N-ethyl-2-ol-N-ethoxy-2-ethoxy-2-ethoxy-2-hydroxyammonium Tosylat (**98**)

Seit Pedersens Entdeckung^[152], dass Kronenether sowohl mit organischen als auch mit Metallkationen Komplexe bilden, sind zahlreiche Untersuchungen^[153, 154] zur Bindung von NH_4^+ und RNH_3^+ -Ammoniumionen mit makrocyclischen Polyethern durchgeführt worden. Aus der Literatur sind beispielsweise Komplexe mit Di-n-butylammonium Hexafluorophosphat^[155] und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-ammoniumsalz^[156] bekannt. Die Komplexbildungskonstante für Di-n-butylammonium Hexafluorophosphat in Acetonitril [D_3] liegt bei $K_a = 70 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für ein Acridanrotaxan ist es ungünstig, diese Fäden zu übernehmen, da eine Komplexierung nur mit der protonierten Form des Fadens möglich ist. Deshalb wurden die entsprechenden N,N-Dimethylammonium-Salze synthetisiert. Der Faden **98** kann zwar keine ionischen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Aus der Literatur^[157] sind jedoch Komplexe mit Trimethylammoniumionen und Acetylcholinesterase bekannt, die auf Kation- π -Wechselwirkungen beruhen.

Das Komplexierungsverhalten des Ringes DB24C8 **59** mit N,N'-Dimethyl-N-ethyl-2-ol-N-ethoxy-2-ethoxy-2-ethoxy-2-hydroxyammoniumtosylat **98** (Abbildung 68) wurde in Nitromethan [D_3] für $R = [R]/[F] = 1$ untersucht. In den 1H -NMR-Spektren wurde nur eine vernachlässigbare Verschiebung für alle Resonanzen der Wirt- und Gastspezies beobachtet.

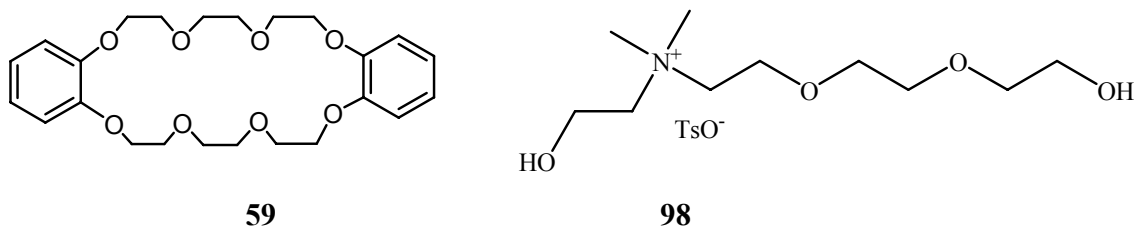


Abbildung 68:

3.3.3. 1,1'-1,4-phenylen-bis(methylen)bis-4,4'-bipyridinium Bis(hexafluorophosphat) (**100**)

In der Literatur wurden die Komplexe mit Bismethyl-4,4'-bipyridinium **102** und mit **59** beschrieben^[158]. Sie beruhen auf einer π - π -Wechselwirkung zwischen den elektronenreichen Aromaten der Kronenether und den elektronenarmen Bipyridiniumeinheiten der Fäden. Außerdem existieren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der Kronenether und den Protonen des Vinylogens. Auf Grund dessen wurden die Versuche mit 1,1'-1,4-phenylen-bis(methylen)bis-4,4'-bipyridinium-bis(hexafluorophosphat) **100** (Abbildung 69) in Nitromethan [D₃] mit R = [R]/[F] = 1 durchgeführt. Es wurde keine chemische Verschiebung beobachtet, weder von Ring- noch von Fadensignalen.

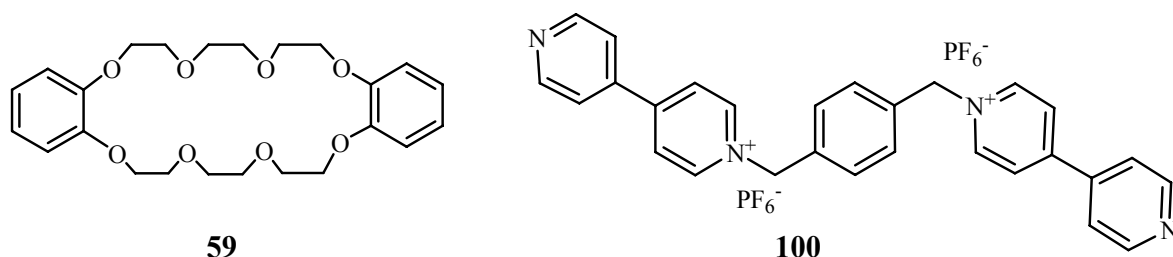


Abbildung 69:

3.3.4. 1,2-Bis(bipyridinium)ethan Bistetrafluoroborat (**97c**)

In der Literatur existieren Rotaxane^[159] mit **59** und 1,2-Bis(bipyridinium)ethan bistetrafluoroborat **97c**. Gibt man den molekularen Faden **97c** jeweils zu einer Lösung des Elektronendonator-Cyclophans: **59**, **74** oder **95**, so fädelt sich der Faden spontan unter Bildung eines 1:1 Komplexes durch das Zentrum des Kronenethers. In Rahmen dieser Arbeit wurden die Komplexbildungskonstanten dieser drei Makrocyclen mit 1,2-Bis(pyridinium)ethan Tetrafluoroborat **97c** in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt.

Der chemische Austausch bei allen drei Pseudorotaxanen war auf der ¹H-NMR-Zeitskala langsam. Es traten sowohl die Signale der komplexierten als auch der freien Verbindungen auf. Die absoluten Konzentrationen können leicht aus der relativen Häufigkeit der drei Spezies im Gleichgewicht bestimmt werden, wenn die Anfangskonzentrationen von Faden und Ring bekannt sind. Die Assoziationskonstanten wurden aus mehreren Einzelpunktbestimmungen^[160] einer 1:1 Mischung der komplexierten und unkomplexierten Spezies mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektren bei 298 K ermittelt. Dabei liegt folgende Gleichung zugrunde:

$$K_a = \frac{[Komplex]}{[Ring][Faden]}$$

3.3.4.1. DB24C8 (59)

Um die Wechselwirkungen der in dieser Arbeit hergestellten Makrocyclen besser zu verstehen, wurde das aus der Literatur bekannte Modellpseudorotaxan **P1** eingehender untersucht, um später Vergleiche durchführen zu können. Loeb et al. haben die Komplexbildungskonstante für dieses System in Acetonitril [D₃] bei 298 K zu $K_a = 920 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt^[159]. Zu den chemischen Verschiebungen im Pseudorotaxan **P1** wurden allerdings keine Angaben gemacht.

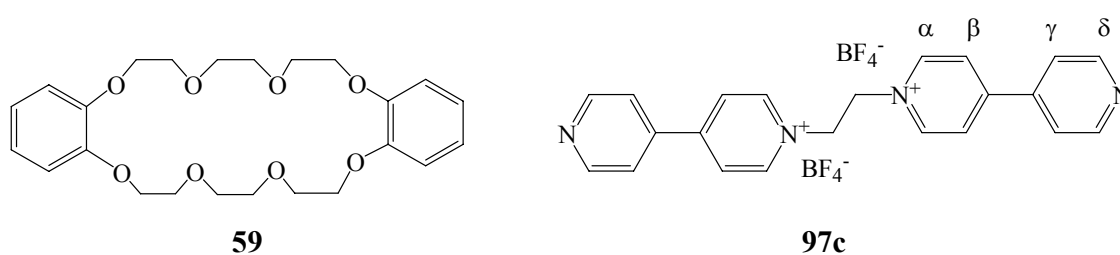


Abbildung 70: Pseudorotaxan **P1**.

Die Komplexbildungskonstante K_a wurde im Rahmen dieser Arbeit für das Pseudorotaxan **P1** (Abbildung 70) in Nitromethan [D₃] für ein Faden-Ring-Verhältnis $R = 1.14$ (mit Fadenkonzentration $c = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei 300 K zu $650 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.

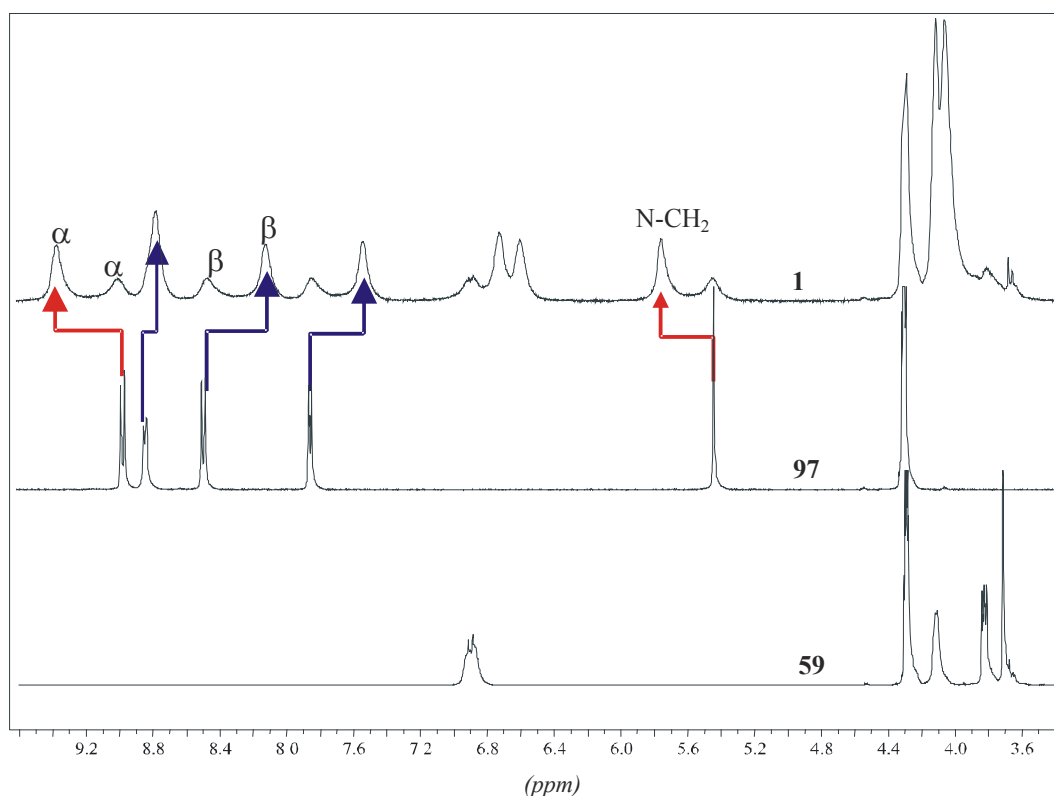


Abbildung 71: ^1H -NMR-Spektren des Pseudorotaxans **P1**, des freien Fadens **97c** und des Makrocyclus **59**. Blaue Linien bedeuten eine Hochfeldverschiebung der Signale des Komplexes, rote eine Tieffeldverschiebung.

Der Einbau aromatischer Gruppen in die Kronenether ermöglicht die Bildung von π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Pyridinium- und den Brenzcatechineinheiten der Kronenether. Die ^1H -NMR-Spektren liefern eindeutige Hinweise auf eine π -Stapelung. Die β -Protonen der Pyridinreste sind um 0,35 ppm hochfeldverschoben, ähnlich wie die δ -Protonen, bei denen die Hochfeldverschiebung 0,30 ppm beträgt. Bei den γ -Protonen werden 0,05 ppm Hochfeldverschiebung beobachtet (Abbildung 71). Bei den α -Protonen der Pyridiniumreste und bei den $\text{N}^+\text{-CH}_2$ -Protonen tritt eine deutliche Tieffeldverschiebung auf: $\Delta\delta = 0,37$ ppm (α -Protonen), $\Delta\delta = 0,32$ ppm ($\text{N}^+\text{-CH}_2$ -Protonen). Diese Beobachtungen für das Pseudorotaxan decken sich mit jenen, die Loeb et al. aus der Einkristallstrukturanalyse für das Rotaxan beschrieben haben. Sie weisen auf C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Kronenethermoleküle hin. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen führt im allgemeinen zu starken Verschiebungen nach tiefem Feld, obwohl formal die Elektronendichte und damit die Abschirmung am Proton durch die Wechselwirkung mit dem freien Elektronenpaar des Protonenakzeptor-Atoms erhöht werden sollte. Die Wasserstoffbrücken-Bindungen, die als elektrostatische Wechselwirkungen formuliert werden, scheinen hier jedoch im Sinne einer Entschirmung zu wirken^[135].

Es ist interessant, dass im Pseudorotaxan **P1** die Ringsignale der Brenzcatechineinheit in zwei Signalsätze aufgespalten sind, was eine Asymmetrie andeutet. Die zwei Signalsätze sind im Pseudorotaxan **P1** gegenüber dem freien Ring um 0,24 ppm hochfeldverschoben. Dagegen fallen die Ethylenoxysignale der Kronenether zusammen und geben ein breites Signal, das grundsätzlich

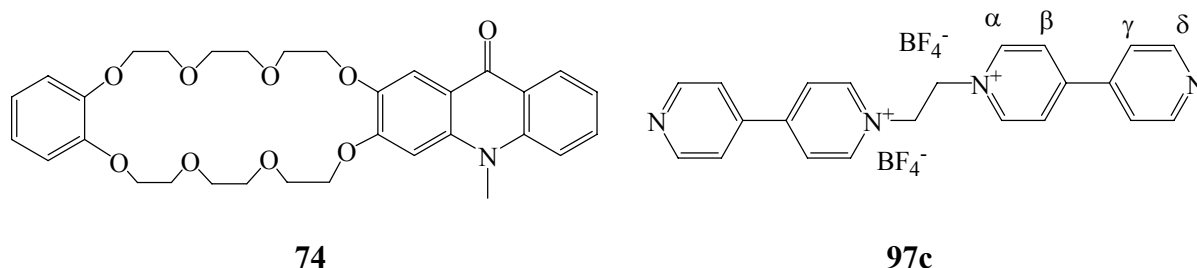
tieffeldverschoben ist.

Anhand der Röntgenkristallanalyse schlagen Loeb et al. für ihr Rotaxan folgende Wechselwirkungen vor, die zur Stabilisierung beitragen:

- acht $\text{N}^+ \cdots \text{O}$ -Wechselwirkungen (der N-O Abstand beträgt im Rotaxankristall 3.76 - 4.88 Å),
- acht $\text{C-H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen: Vier Brückenbindungen zwischen den H-Atomen der Ethanbrücke und den vier Ether-O-Atomen sowie weitere vier Brücken zwischen den α -Pyridinium-H-Atomen und den symmetrieäquivalenten O-Atomen (der C-O Abstand beträgt im Komplex im Kristall 2.36 - 2.66 Å),
- π -Stapel-Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Brenzcatechinringen des Kronenethers **59** und den elektronenarmen aromatischen Ringen des Pyridiniumsalzes **97c**.

3.3.4.2. (2,3-10-Methyl-acridin-9-on)(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] (**74**)

Bei der Untersuchung des Gemisches aus Ring **74** und Faden **97c** (Abbildung 72) im Verhältnis $R = 0.9$ (mit Fadenkonzentration $c = 6.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und $R = 1.7$ (mit Fadenkonzentration $c = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wurde ein Pseudorotaxan **P2** detektiert. Die Komplexbildungskonstante für beide Messungen beträgt $K_a = 1800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Nitromethan $[\text{D}_3]$, 300 K) und ist damit stärker als im Pseudorotaxan **P1**.

Abbildung 72: Pseudorotaxan **P2**.

Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR-Signale zeigen die gleiche Tendenz wie bei Pseudorotaxan **P1** und betragen im Einzelnen:

- 0.52 ppm Hochfeldverschiebung bei den β -Protonen der Pyridinresten,
- 0.50 ppm Hochfeldverschiebung bei den δ -Protonen,
- 0.40 ppm Hochfeldverschiebung bei den γ -Protonen,
- 0.43 ppm Tieffeldverschiebung bei den α -Protonen der Pyridinresten
- 0.35 ppm Tieffeldverschiebung bei den $\text{N}^+\text{-CH}_2$ -Protonen (Abbildung 73).

Es treten also deutliche Unterschiede zwischen Pseudorotaxan **P1** und Pseudorotaxan **P2** bei den chemischen Verschiebungen der δ - und γ -Protonen auf. Die β, γ, δ -Protonen im Pseudorotaxan **P2** sind stärker hochfeldverschoben als im Pseudorotaxan **P1**. Das spricht für eine stärkere π - π -Wechselwirkung als im Pseudorotaxan **P1**, was mit der größeren Oberfläche des π -Systems des Ringes **74** zu erklären ist. Somit erklärt sich die größere Komplexbildungskonstante im Vergleich zu Pseudorotaxan **P1**.

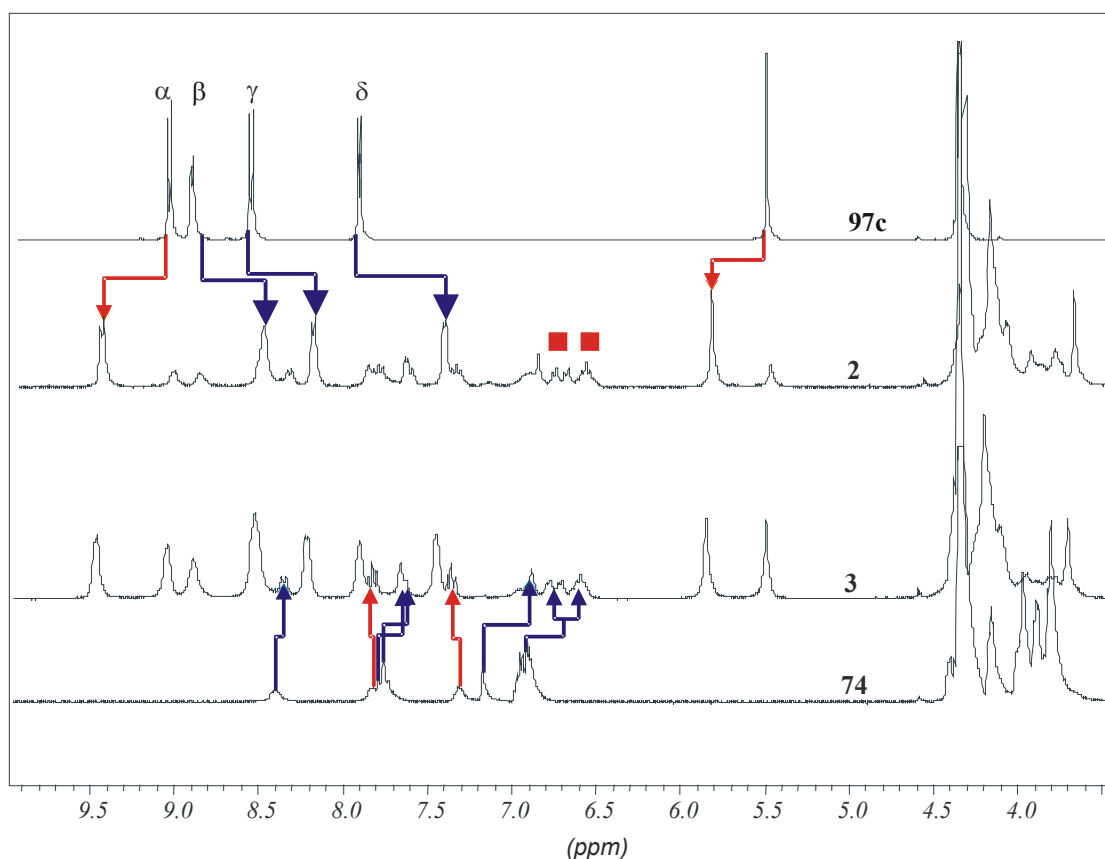


Abbildung 73: ^1H -NMR-Spektren von Faden **97c**, 2: Pseudorotaxan **P2** bei $R = 0.9$, 3: Pseudorotaxan **P2** bei $R = 1.7$, Makrocyclus **74**. Blaue Linien bedeuten eine Hochfeldverschiebung, die roten- eine Tieffeldverschiebung des Komplexes.

Die Aufspaltung der Ringsignale der Brenzcatechineinheit im Pseudorotaxan **P2** ist noch stärker ausgeprägt als im Pseudorotaxan **P1**. Im Pseudorotaxan **P2** sind die zwei Signalsätze deutlich zu sehen und zusätzlich ist eines dieser Signale noch in weitere zwei aufgespalten (rote Quadrate im Abbildung 73), was eine Asymmetrie andeutet. Die Signalsätze sind durchschnittlich um 0.24 ppm hochfeldverschoben. Alle Protonen der Acridoneinheit sind ähnlich wie die Brenzcatechineinheit hochfeldverschoben (Vergleich der Spektren 3 und 74 in Abbildung 73) und somit kann man postulieren, dass eine face-to-face-Anordnung der Aromatischeneinheiten des Fadens und des Ringes vorliegt. Die Ethylenoxysignale des Kronenethers fallen zusammen und geben ein breites Signal, das tieffeldverschoben ist (Abbildung 73). Die $\Delta\delta$ -Werten des Acridonmakrocyclus **74** im Komplex sind in der Abbildung 74 dargestellt.

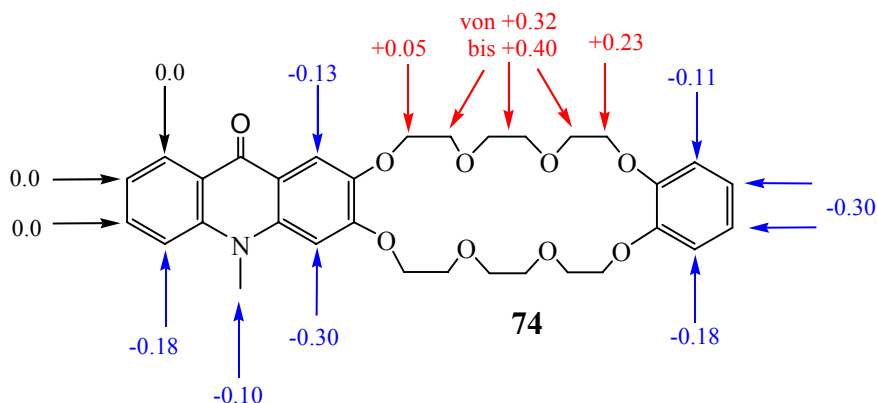


Abbildung 74: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Pseudorotaxans **P2** und freien Makrocyclus **74** im Nitromethan [D_3]. Rot markiert ist die Tieffeldverschiebung der Pseudorotaxansignale, blau – Hochfeldverschiebung im Vergleich zu Makrocyclus **74**.

Die Röntgenkristallstrukturanalyse hat die vermutete Struktur des Pseudorotaxans **P2** bestätigt (Abbildung 75). Die elektronenreiche Brenzcatechineinheit sowie die Acridoneinheit des Kronenethers **74** bilden mit den elektronenarmen aromatischen Ringen des Bipyridiniumsalzes **97c** face-to-face- π -Wechselwirkungen.

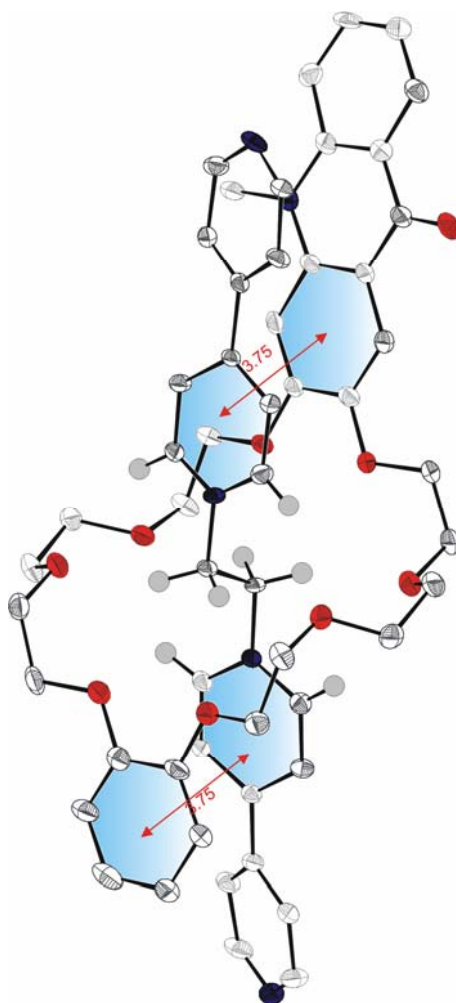


Abbildung 75: Struktur des Pseudorotaxans **P2**. Der Abstand der Aromateneinheiten des Kronenethers und des Fadens beträgt im Komplex 3.75 Å.

Anhand der Röntgenkristallanalyse kann man auch die C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen der Ethanbrücke und den Sauerstoffatomen des Kronenethers (rosa Linien in der Abbildung 76) sowie die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den α -Pyridinium-H-Atomen und den symmetrieäquivalenten O-Atomen (blau markiert) feststellen. Die entsprechenden C-H...O-Abstände im Kristall sind aus der Abbildung 76 zu entnehmen.

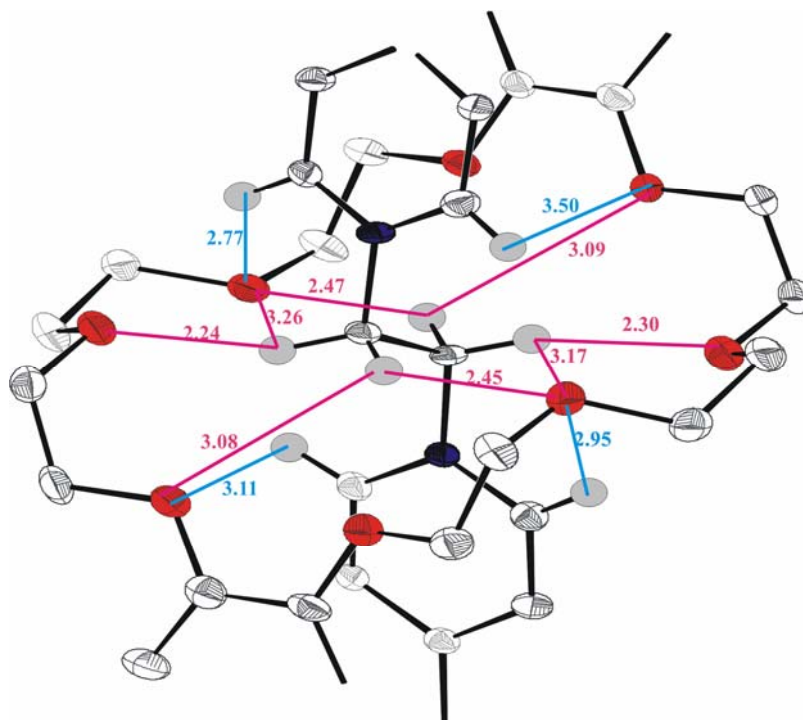
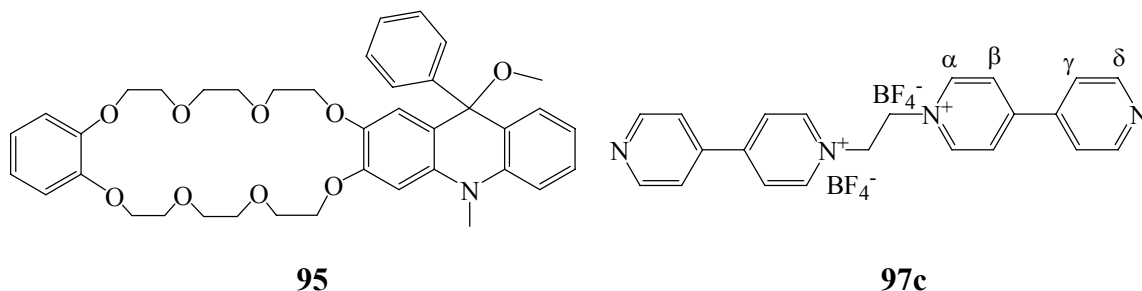


Abbildung 76: Ein Ausschnitt aus der Röntgenkristallstruktur des Pseudorotaxans **P2**. Der Faden **97c** ist aus Übersichtlichkeitsgründen grau markiert. Die C-H...O Abstände sind im Å angegeben.

Das Pseudorotaxan **P2** wurde mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurde eine Lösung von **74** in Acetonitril ($1 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$) stufenweise mit dem Akzeptor **97c** in ca. 5 - 150 facher Konzentration versetzt. Dabei wurde kein Auftreten einer ct-Bande beobachtet. Im Fluoreszenzspektrum des Makrocyclus **74** wurde nach der Zugabe des Fadens **97c** eine Abschwächung der Emission um ca. 20 % beobachtet.

3.3.4.3. (2,3-10-Methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan)(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] (**95**)

Für das Pseudorotaxan **P3** (Abbildung 77) wurde die Komplexbildungskonstante bestimmt. Sie beträgt in Nitromethan [D_3] $K_a = 180 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, gemessen bei 300 K für $R = 1.14$ (mit Fadenkonzentration $c = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). In Acetonitril [D_3] beträgt die Assoziationskonstante für das System $K_a = 160 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, gemessen bei 300 K für $R = 0.75$ (mit Fadenkonzentration $c = 8.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Abbildung 77: Pseudorotaxan **P3**.

Die Verschiebungen der ^1H -Signale des Fadens ähneln denen des Pseudorotaxans **P2** und betragen:

- 0.30 ppm Hochfeldverschiebung bei den β -Protonen des Bipyridiniums,
- 0.40 ppm Hochfeldverschiebung bei den δ -Protonen,
- 0.30 ppm Hochfeldverschiebung bei den γ -Protonen,
- 0.31 ppm Tieffeldverschiebung bei den α -Protonen de,
- 0.30 ppm Tieffeldverschiebung bei den $\text{N}^+\text{-CH}_2$ -Protonen.

Man beobachtet eine deutliche Absenkung der Komplexbildungskonstante im Vergleich zum Pseudorotaxan **P2** ($1800 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ursache hierfür kann die sterische Hinderung durch den Phenylsubstituenten der Acridaneinheit in 9-Position sein, die die π - π -Wechselwirkung zwischen der Bipyridiniumeinheit und den Aromaten des Acridangerüsts erschwert. Gleichwohl sollte die Größe der Komplexbildungskonstante ausreichend für die Bildung des Rotaxans sein.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Pseudorotaxans **P3** mit den beiden Komplexen zeigt (Abbildungen: 71, 73 und 78), dass nur bei diesem Pseudorotaxan eine starke Aufspaltung der α -Bipyridiniumsignale und der Ethylenbrücke (rote Pfeile) des Fadens zu beobachten ist, was für eine stärkere Auswirkung der Asymmetrie des Komplexes spricht. Die Aufspaltung kommt wahrscheinlich durch die Asymmetrie des Ringes zustande. Interessant ist, dass die oben erwähnten Signale die Aufspaltung erfahren und nicht die β -Bipyridiniumprotonen, die direkt mit den Aromaten des Ringes wechselwirken.

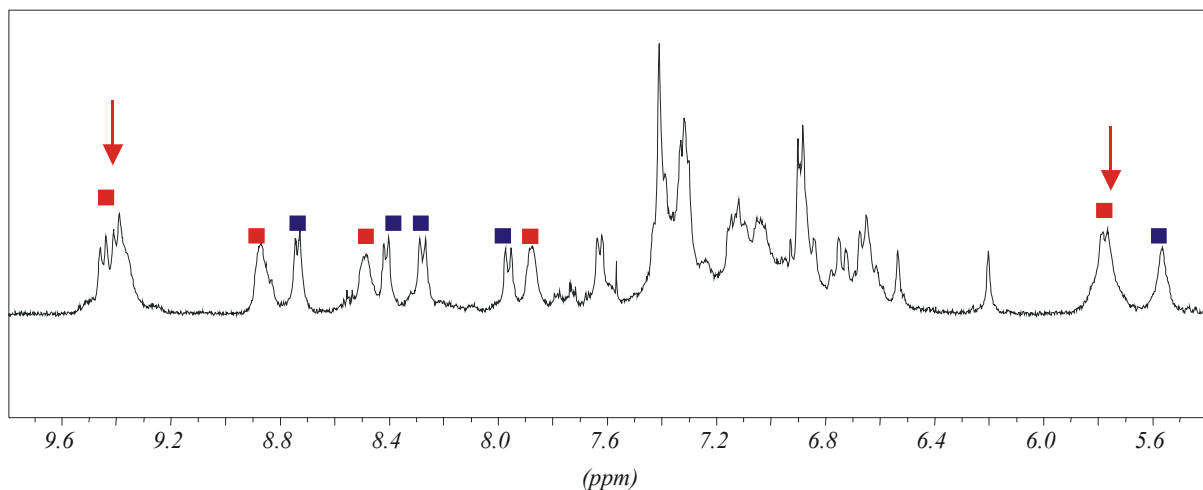


Abbildung 78: Ein Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums vom Pseudorotaxan **P3**, die blauen Quadrate weisen auf den freien Faden **97c** auf, die roten Quadrate zeigen den Komplex.

Beim Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte der drei Pseudorotaxane stellt man fest, dass die chemische Verschiebung der Fadenprotonen besonders für die $\text{N}^+\text{-CH}_2$ und α -Protonen unabhängig von den K-Werten ähnlich groß ist. Die β - und δ -Protonen im Pseudorotaxan **P1** und **P3** weisen auch eine ähnliche Verschiebung auf (Tabelle 3).

Tabelle 3: $\Delta\delta$ -Werte [ppm] der Pseudorotaxane (d.h. die Differenzen der chemischen Verschiebungen $\delta(\text{Pseudorotaxan}) - \delta(\text{Faden})$) in Nitromethan [D3].

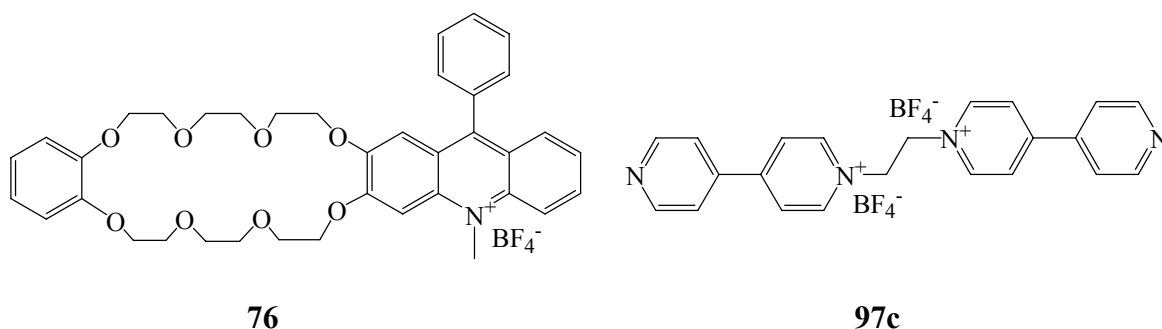
Signal	Pseudorotaxan P1	Pseudoroaxan P2	Pseudorotaxan P3
$\text{N}^+\text{-CH}_2$	0.37	0.35	0.30
α	0.32	0.43	0.31
β	-0.35	-0.52	-0.30
γ	-0.05	-0.40	-0.30
δ	-0.30	-0.50	-0.40

Im Allgemeinen bedeutet die chemische Verschiebung δ eine Änderung der Resonanzfrequenz durch die chemische Umgebung des Kerns. Die exakte Resonanzfrequenz eines Protons hängt von der effektiven Magnetfeldstärke B_{eff} am Kern ab. Diese wird durch die Umgebung des Kerns gegenüber der äußeren Magnetfeldstärke verändert. Die $\text{N}^+\text{-CH}_2$ und α -Protonen in allen drei Pseudorotaxanen haben die gleiche chemische Umgebung und somit ähnliche δ -Werte.

Das Pseudorotaxan **P3** wurde ähnlich wie Pseudorotaxan **P2** mittels UV-Vis-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Eine ct-Bande des Komplexes wurde nicht beobachtet. Die Emissionsbande des Makrocyclus **95** wurde nach der Zugabe des Fadens **97c** um ca. 50 % abgeschwächt.

3.3.4.4. (2,3-10-Methyl-9-phenyl-acridinium)(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] Chlorid (**76**)

Nun wurden die Kontrollexperimente mit dem Acridiniumring **76** durchgeführt. Für eine erfolgreiche Schaltung ist es notwendig, dass der Faden **97c**, der als eine Station anzusehen ist, kein Komplex mit dem elektronenarmen Ring **76** bildet. Daher ist die Voraussetzung, dass die seitlich lokalisierte Acridiniumeinheit sowohl die Wasserstoffbrückenbindungen als auch die π - π -Wechselwirkungen unterdrücken kann.

Abbildung 79: *Potenzielles Pseudorotaxan P4.*

Es wurde ein Faden-Ring-Gemisch von **76** und **97c** (Abbildung 79) in Nitromethan [D₃] bei R = [Faden]/[Ring] = 3 gemessen. Es wurden keine signifikanten chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum für die Ring- sowie die Fadensignale festgestellt. Nur die Ethylen- und die α -Pyridiniumsignale waren um max. 10 Hz tieffeldverschoben, d.h. eine Komplexierung findet nicht statt und somit kann der Faden in einem photoschaltbaren Rotaxan als eine Akzeptorstation für ein Acridanring eingesetzt werden.

Durch den seitlichen Einbau einer positiven Ladung im Kronenether **76** wurden die N⁺...O-Wechselwirkungen und C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen weitgehend ausgeschaltet.

3.3.5. 1-Butyl-[4,4']bipyridinyl-1-ium Hexafluorophosphat (**101**) und 1,3-Bis(bipyridinium)propan Bishexafluorophosphat (**99b**)

Die Kombination des Fadens **97c** mit den Makrocyclen **59**, **74**, und **95** war die einzige, bei der eine Komplexierung mit den neu hergestellten Makrocyclen beobachtet werden konnte. Allerdings ist der Faden **97c** ziemlich empfindlich gegen nucleophilen Basen (Kapitel 2.5.), was für den Schaltvorgang ungünstig ist. Deshalb wurde nach einem alternativen Faden gesucht.

Es stellten sich dabei zwei wichtigen Fragen:

- Ist es notwendig, dass zwei Bipyridiniumeinheiten in dem Faden enthalten sind?
- Welche Rolle spielt der Ethylspacer?

Daher wurde ein einfach geladenes Molekül **101** (Abbildung 80) synthetisiert, das nur eine

Bipyridiniumeinheit trägt. Im Gegensatz zum Faden **96** weist **101** keine Sauerstoffatome in der Kette auf, was möglicherweise eine negative Auswirkung auf die Komplexierung haben könnte.

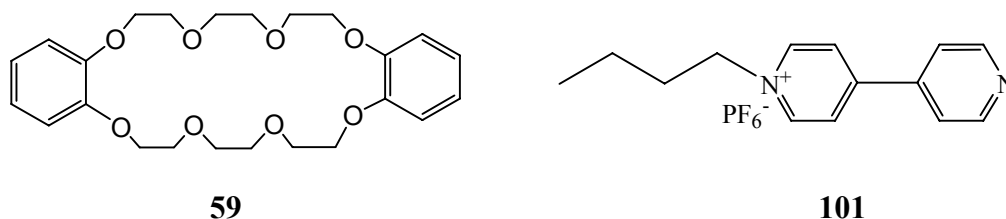


Abbildung 80:

Die Wechselwirkungen wurden im Nitromethan [D_3] für ein Faden-Ring-Verhältnis von 0.8 bis 4 gemessen. Es wurde ein schneller Austauschprozess bezogen auf die NMR-Zeitskala beobachtet. Dabei traten kleine chemische Verschiebungen für beide Moleküle auf. Die ermittelte Komplexbildungskonstante beträgt $12 \pm 6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 300 K. Ähnliche Werte wurden in Acetonitril [D_3] gemessen. Die ermittelte Komplexbildungskonstante liegt unter $10 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet für das Faden-Ring-Verhältnis von 0.6 bis 12.

Weiterhin wurde der Einfluss der Verlängerung der Ethylenbrücke des Fadens **97c** um eine CH_2 -Gruppe auf die Wechselwirkung untersucht. Zu diesem Zweck wurde der neue Faden **99b** synthetisiert und mit dem Makrocyclus **59** (Abbildung 81) in verschiedenen Lösungsmitteln vermessen.

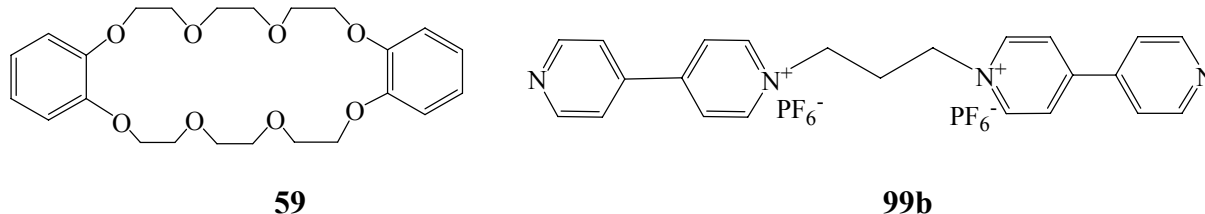


Abbildung 81:

Das Komplexierungsverhalten wurde für ein Gemisch von $R = 1$ bis 6 in Nitromethan [D_3] bei 300 K untersucht. Es tritt eine schwache Wechselwirkung auf. Es wurde eine Verbreiterung der Signale beobachtet. Die maximale Verschiebung beträgt nur 52 Hz (Abbildung 82). Die Komplexbildungskonstante wurde auf $30 \pm 8 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt. In Acetonitril [D_3] beträgt die Komplexbildungskonstante $66 \pm 4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ (gemessen im Bereich von $R = 0.9$ bis 12 bei 300 K).

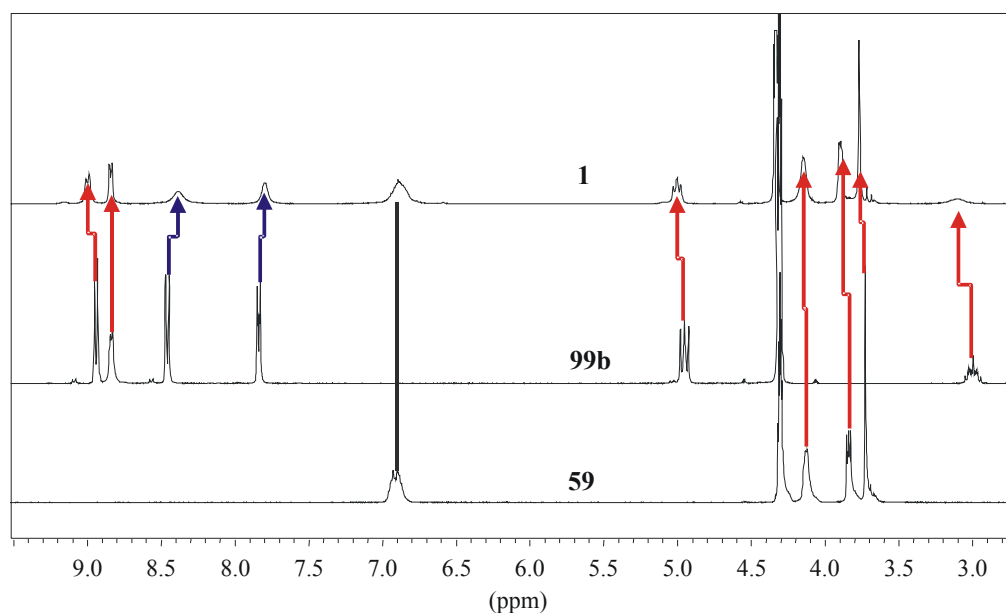


Abbildung 82: ^1H -NMR-Spektren in Nitromethan $[\text{D}_3]$ von: 1 Gemisch 1:1 Faden **99b** : Ring **59**; Faden **99b**; Ring **59**.

Es wurden die Komplexbildungsuntersuchungen mit dem Makrocyclus **74** und Faden **99b** durchgeführt. Die Komplexbildungskonstante ist ähnlich groß wie bei **59** und beträgt $71 \pm 10 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Acetonitril $[\text{D}_3]$, 300 K). Für das System: Makrocyclus **95** und Faden **99b** wurde eine vernachlässigbare chemische Verschiebung von den Fadenprotonen **99b** sowie den Ringprotonen beobachtet.

Für alle drei Makrocyclen ist die chemische Verschiebung des Fadens **97c** in Pseudorotaxanen durchschnittlich um 0.3 ppm größer im Vergleich zum Faden **99b**. Zusätzlich wurde für Faden **97c** ein langsamer Austausch bezogen auf die NMR-Zeitskala beobachtet. Beim Faden **99b** wurde nur ein gemittelt Signal für die komplexierten und unkomplexierten Spezies detektiert. Die Richtung der Verschiebung für Fäden **97c** und **99b** ist gleich, d.h. die Protonen der Propylgruppe und die α -Signale der Pyridiniumeinheit sind tieffeldverschoben, wohingegen die anderen Bipyridiniumsignale eine Hochfeldverschiebung erfahren. Wie man aus der Abbildung 82 entnehmen kann, wirkt sich die Wechselwirkung am stärksten bei den β -Signale aus, die breit und am stärksten verschoben sind. Das gleiche gilt für die zweite CH_2 -Gruppe im Propylrest. Man kann davon ausgehen, dass die Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt sind. Das betrifft besonders die Wechselwirkungen zwischen den α -Pyridinium-H-Atomen und den symmetrieäquivalenten O-Atomen, sowie die Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Stickstoffatomen und den Sauerstoffatomen ($\text{N}^+ \cdots \text{O}$). Die π -Stapel-Wechselwirkungen zwischen den Brenzcatechinprotonen des Kronenethers und den aromatischen Ringen des Pyridiniumsalzes scheinen diesmal die Hauptrolle zu spielen.

3.4. Temperaturabhängige Messungen der Komplexe

Neben der Präorganisation und Assoziation des Fadens und des Ringes hängt die Lage des Gleichgewichts auch von der Temperatur und der Konzentration ab. Entropisch gesehen ist die Dissoziation des Pseudorotaxans begünstigt, da sich dann zwei Teilchen unabhängig voneinander im ganzen Reaktionsraum aufhalten können. Hohe Temperaturen erhöhen den Anteil des Entropieterms in $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ und damit auch den Anteil der nichtkomplexierten freien Teilchen.

Daher wurden die Pseudorotaxane mit temperaturabhängiger ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Ein Beispiel einer Mischung der (2,3-10-Methyl-acridin-9-on)(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] **74** und des Fadens **97c** in einem molaren Verhältnis von $R = [\text{Faden}]/[\text{Ring}] = 0.9$ soll an dieser Stelle diskutiert werden. Die Untersuchungen erfolgten im Nitromethan [D_3] (Abbildung 83).

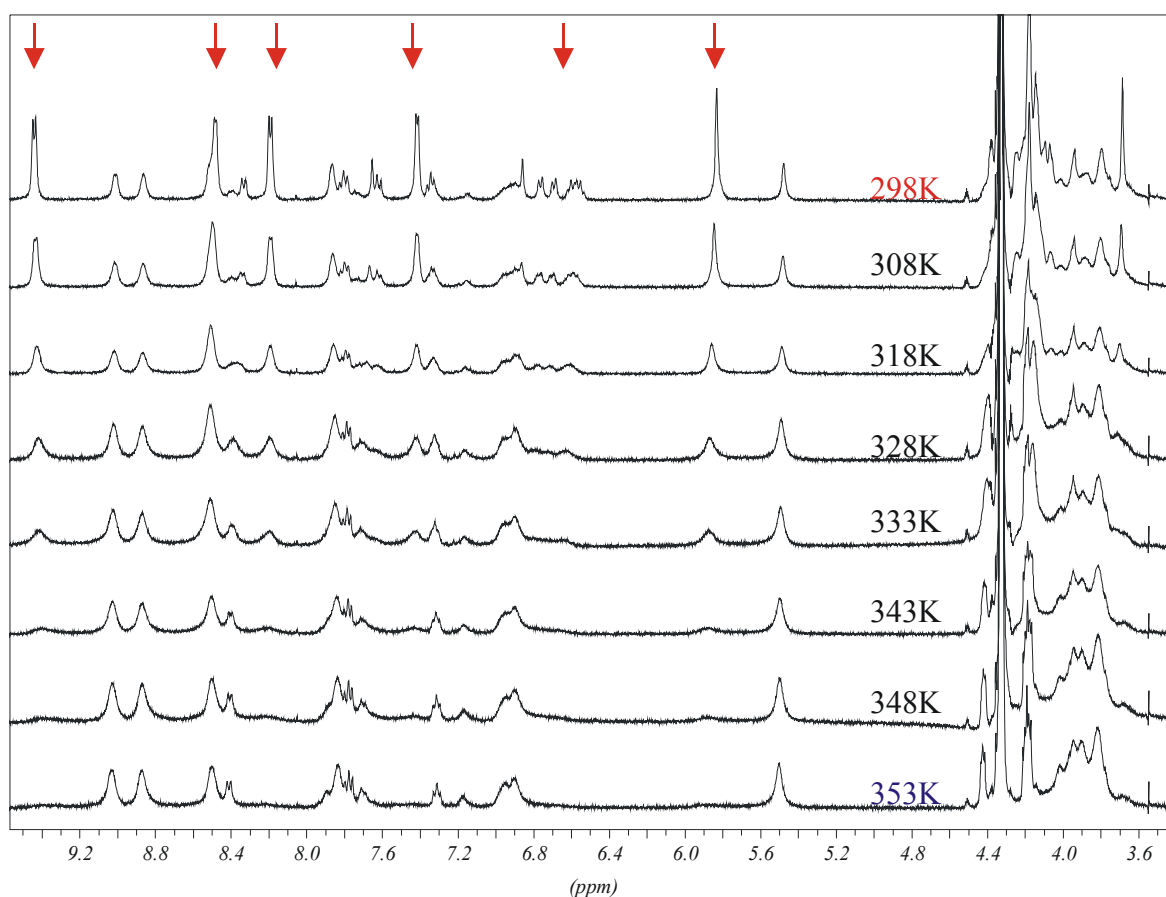


Abbildung 83: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Untersuchungen des Pseudorotaxans **P2** in Nitromethan [D_3].

Es ist deutlich zu sehen, dass bei 298 K das Gleichgewicht: $[\text{Ring}] + [\text{Faden}] \rightleftharpoons [\text{Komplex}]$ stark auf die Seite des Komplexes verschoben ist. Die Signale des komplexierten Fadens und des Ringes sind mit roten Pfeilen markiert. Dagegen treten bei 353 K fast nur die freien Komponenten auf. Die Komplexbildungskonstanten wurden durch Integration der geeigneten ^1H -NMR-Signale bei entsprechender Temperatur unter Berücksichtigung der Molenbrüche berechnet (Kap. 11.2).

Die nach van't Hoff berechneten Enthalpie- und Entropie-Differenzen betragen $\Delta H^\circ = -14.10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $T\Delta S^\circ = -5.43 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $T = 298 \text{ K}$. Daraus kann man schlussfolgern, dass eine stark negative Enthalpieänderung als Haupttriebkraft der Einschusskomplexierung ist, die partiell durch einen ungünstigen entropischen Term kompensiert wird.

3.5. Untersuchungen der Pseudorotaxanen mittels NOE-Effekte

Um die Struktur der Komplexe zu ermitteln, wurden alle Pseudorotaxane: **P1**, **P2** und **P3** mittels ROESY-Experimenten untersucht. Die Aussagen der drei ROESY-Spektren sind vergleichbar, deshalb wird die Diskussion hier im Wesentlichen auf das Pseudorotaxan **P2** beschränkt (Abbildung 72). In allen drei Fällen zeigen die ROESY-Spektren die NOE-Kontakte zwischen dem Faden **97c** und den Ringen **59**, **74**, **95**. Bei allen Komplexen sind Kreuzpeaks der Protonen der Ethylenbrücke von Faden und α -Pyridinium (grüne Pfeile in der Abbildung 84) mit den Ethylenoxygruppen der Makrocyclen zu sehen.

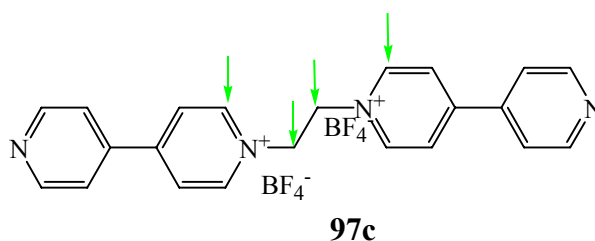


Abbildung 84:

Dagegen geben die aromatischen Protonen der Ringe mit den Protonen des Fadens keine NOE-Kreuzpeaks (Abbildung 85).

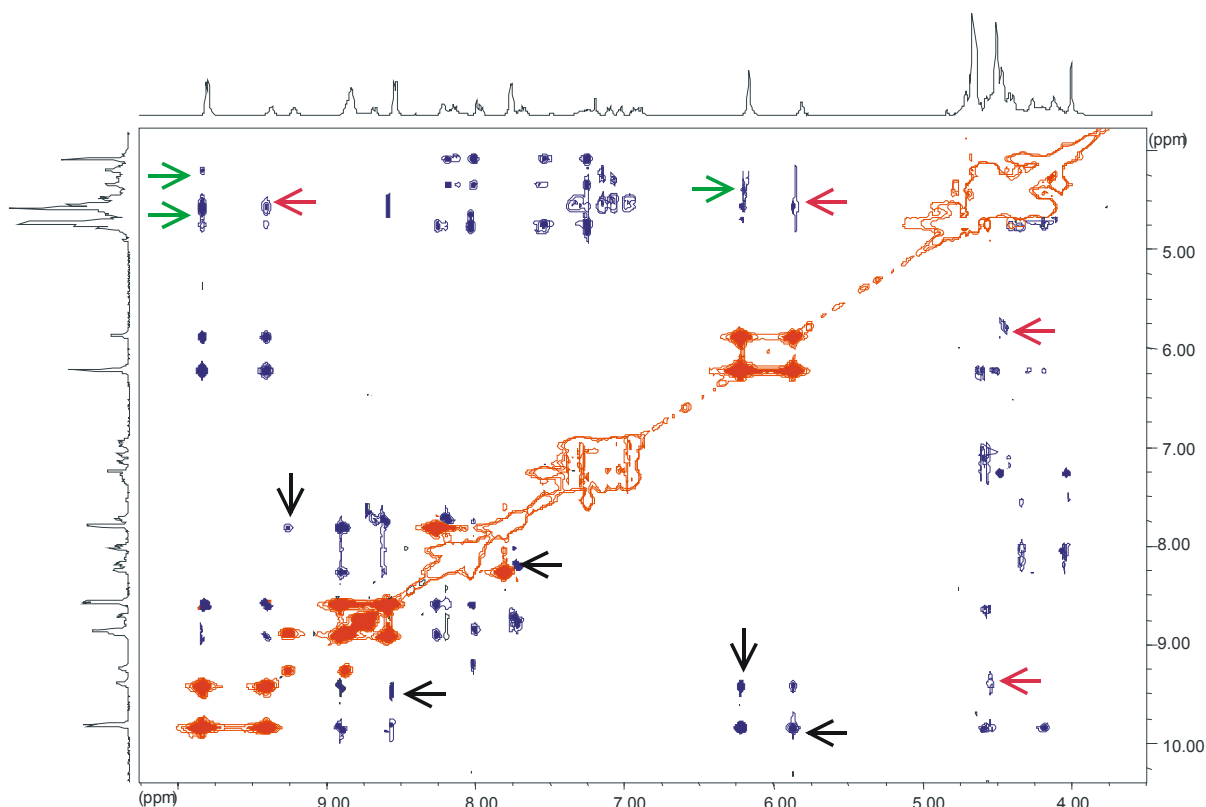
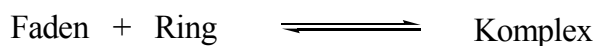


Abbildung 85: ROESY-Spektrum von Pseudorotaxan **P2** ($R = 0.9$) im Nitromethan [D_3] bei 295 K.

Unerwartet sind auch Kreuzpeaks des unkomplexierten, also freien Fadens, mit dem Ring zu sehen (rosa Pfeile in Abbildung 85). Sehr stark ausgeprägt sind auch die Austauschpeaks zwischen den komplexierten und unkomplexierten Fäden (rote Kreuzsignale). Die Signale des Ringes sind sehr schwer zuzuordnen. Ein ROESY-Signal geben die Protonen der komplexierten und unkomplexierten Fäden untereinander (schwarze Pfeile). Um dieses Phänomen zu erklären, hat man zwei Möglichkeiten:

- es existieren zwei verschiedene Komplexe, die zwei Signalsätze und damit die entsprechende Austauschsignale geben. Gegen diese These spricht die chemische Verschiebung der Signale. Einer von den zwei Signalsätzen hat identische chemische Verschiebung wie der freie Faden.
- Dieses Phänomen ist durch die NMR-Messtechnik verursacht.

Tatsächlich tritt in diesen Fall ein messtechnisches Phänomen auf. Mit der ROESY-Technik wird hier ein dynamischer Prozess untersucht:



der auf der NMR-Zeitskala langsam ist. Im ROESY Spektrum gibt es die Austauschsignale, die sogar

weitere ROESY-Signale verursachen. Um das zu erklären, muss man die Durchführung der Messung analysieren.

Mit der Pulssequenz

$$90^\circ_x - t_1 - 90^\circ_x - t_m - 90^\circ_x, \text{FID}(t_2) \quad (4.)$$

erhält man für dynamische Systeme im Gebiet des langsamen Austauschs Kreuzsignale zwischen denjenigen Resonanzen, zwischen denen ein Austauschprozess stattfindet. Der Mechanismus dieses Experiments lässt sich auf der Basis des klassischen Bloch'schen Vektorbildes verständlich machen (Abbildung 86).

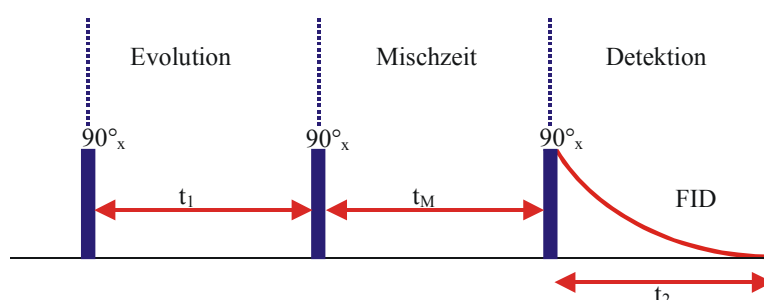


Abbildung 86: Pulssequenz der zweidimensionalen ^1H -Austausch-Spektroskopie.

Der erste 90° -Impuls erzeugt eine Quermagnetisierung, die sich in der Evolutionszeit t_1 gemäß ihrer Larmorfrequenz entwickelt. Am Ende der Evolutionszeit besitzen alle Resonanzsignale des betreffenden Spektrums eine unterschiedliche Phase. Sie sind mit ihrer Larmorfrequenz markiert. Der zweite 90°_x -Impuls erzeugt die z-Magnetisierung, die je nach Vektorstellung ein positives oder negatives Vorzeichen besitzt und unterschiedlich groß ausfällt. Danach erfolgt die Mischzeit t_M , die im Sekundenbereich liegt. In der Mischzeit kommt es zum durch dynamische Prozesse bedingten Magnetisierungsaustausch. Der Magnetisierungsaustausch in der Mischzeit beruht auf dem Kern-Overhauser-Effekt. Die Amplitude der durch den dritten 90°_x -Impuls erzeugten Quermagnetisierung, die in t_2 detektiert wird, hängt damit sowohl von der Evolutionszeit t_1 , wie von der Effektivität des Magnetisierungsaustauschs, also von der Reaktionsgeschwindigkeit des betreffenden Prozesses ab.

Aus der Intensität der Kreuzsignale können auch Informationen über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Transferprozesse gewonnen werden. Für den einfachen Fall des langsamen Austauschs zwischen Positionen gleicher Population ($p_A = p_B$) lässt sich ableiten, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bei der gewählten Messtemperatur aus dem Intensitätsverhältnis von Diagonal- und Kreuzsignalen und der betreffenden Mischzeit t_M nach folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$\frac{I_D}{I_K} \cong \frac{(1 - kt_M)}{kt_M} \quad (5.)$$

Damit beträgt k :

$$k \cong \frac{1}{\left[t_M \left(\frac{I_D}{I_K} + 1 \right) \right]} \quad (6.)$$

Für das Pseudorotaxan **P2** ($R = 1.7$) beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 0.2 s^{-1} (Nitromethan $[D_3]$, 295 K) und für das Pseudorotaxan **P3** $k = 0.07 \text{ s}^{-1}$

3.6. Zusammenfassung der Komplexierungsversuche

Zusammenfassend kann man folgern, dass der Faden **97c** eine sehr gut geeignete Größe besitzt, um mit den Kronenethern **59**, **74**, **95** in Wechselwirkungen einzugehen. Die Komplexbildungskonstanten in Nitromethan $[D_3]$ betragen bei 300 K entsprechend für **59** $K_a = 650 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, für **74** $K_a = 1800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für **95** $K_a = 160 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$. Schon die kleine Änderung in der Länge des Spacers zwischen den Pyridiniumeinheiten im Faden **99b** führt zu stark verminderter Komplexierung mit **59** ($K_a = 30 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, Nitromethan $[D_3]$, 300 K, bzw. $K_a = 66 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, Acetonitril $[D_3]$, 300 K) oder mit **74** ($K_a = 71 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, Acetonitril $[D_3]$, 300 K). Auch die zwei Bipyridiniummoleküle sind notwendig für die Wechselwirkung. Für den Faden mit einer Bipyridiniumeinheit **101** beträgt die Komplexbildungskonstante mit dem Ring **59** $K_a = 12 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Nitromethan $[D_3]$, 300 K). Eine Erklärung dafür liefern die Röntgeneinkristallanalysen. Der berechnete $N^+ \cdots N^+$ -Abstand in 1,2-Bis(pyridinium)ethan Dikation **97** beträgt 3.75 Å und der Abstand zwischen $N^+ \cdots N^+$ im Bipyridinium des Dibenzylparaquats **107** ist fast doppelt so groß und beträgt 7.00 Å (Abbildung 87).

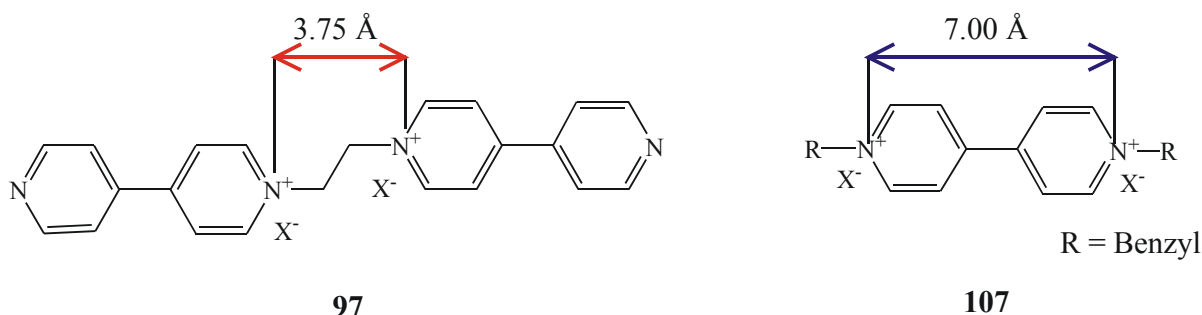


Abbildung 87:

Weiterhin kann statt Bipyridin auch eine einzelne Pyridineinheit eingebaut werden, um die Zahl der kritischen Stellen weiter zu reduzieren. Aber aus der Literatur ist jedoch bekannt, dass für die Kombination von **59** mit 1,2-Bis(pyridinium)ethan Bis(hexafluorophosphat) die Assoziationskonstante $K_a = 167 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Acetonitril $[D_3]$)^[161] beträgt. Im Zusammenhang mit den oben erwähnten Komplexbildungskonstanten für die drei Pseudorotaxane **P1**, **P2** und **P3** kann man postulieren, dass für den Makrocyclen **95** diese einzelne Pyridiniumeinheit nicht geeignet ist.

4. Rotaxansynthesen

Nachdem die Suche des optimalen Fadens erfolgreich war, wurde versucht, ein Rotaxan zu synthetisieren. Aus der Literatur sind Rotaxansynthesen mit dem Faden **97c** bekannt^[159, 162-164]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erst Synthesen mit **59** zum Rotaxan **108** und mit dem Acridonring **74** zu Rotaxan **109** erfolgreich durchgeführt (Abbildung 88). Bei der Rotaxanesynthesen wurde die Threading-Strategie angewendet. Die Synthese wurde nach folgendem Schema durchgeführt. Die Einzelheiten der Rotaxansynthesen werden im Zusammenhang mit der Synthese des Acridanrotaxans **110** diskutiert, weil die analog verliefen.

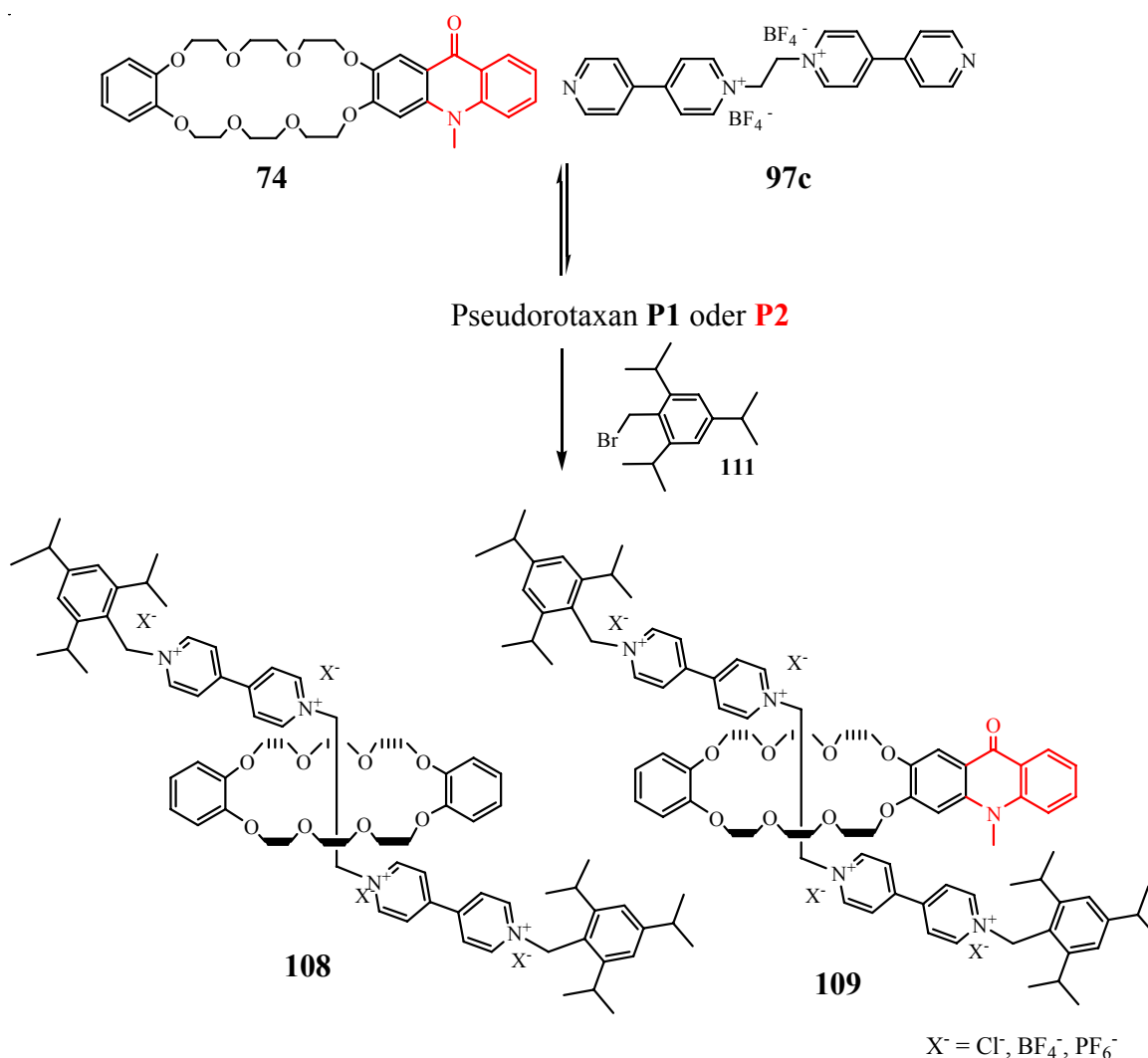


Abbildung 88:

Nachdem die Optimierung der Reaktionsbedingungen und die Charakterisierung der Rotaxane **108** und **109** abgeschlossen war, wurden die Syntheseveruche mit dem Acridanring **95** zum photoaktiven Rotaxan **110** durchgeführt (Abbildung 91). Dabei muss man in neutralem Medium arbeiten. Schon die Spuren von Säure wandeln den Acridanring **95** in die Acridiniumform **76** um und die Basenspuren zerstören wahrscheinlich den Faden **97**. Es war nicht sicher, ob die Komplexbildungskonstante ($K_a =$

160 l·mol⁻¹) ausreicht, um das Rotaxan **110** zu synthetisieren.

Das Pseudorotaxan **P3** wird in situ hergestellt und nicht isoliert (Abbildung 89). Die Synthese wird in einem Wasser/Nitromethan-Gemisch durchgeführt, denn der Faden **97a** ist als bikationisches Bromid wasserlöslich. Der Ring **95** wird im Nitromethan gelöst und durch Zugabe von Natriumtetrafluoroborat (NaBF₄) wird ein Anionenaustausch am Faden initiiert, wodurch sich die Löslichkeit des Fadens ändert und der Faden in die organische Phase übergeht. Die Ringkonzentration beträgt 7·10⁻² mol·l⁻¹. Um eine bessere Komplexierung zu erreichen, wurden 3 eq des Fadens **97a** zugesetzt. Unter diesen Bedingungen kommt es zur Bildung des Pseudorotaxans **P3**. Die Bildung des Pseudorotaxans ist die Voraussetzung für eine erfolgreiche Rotaxansynthese.

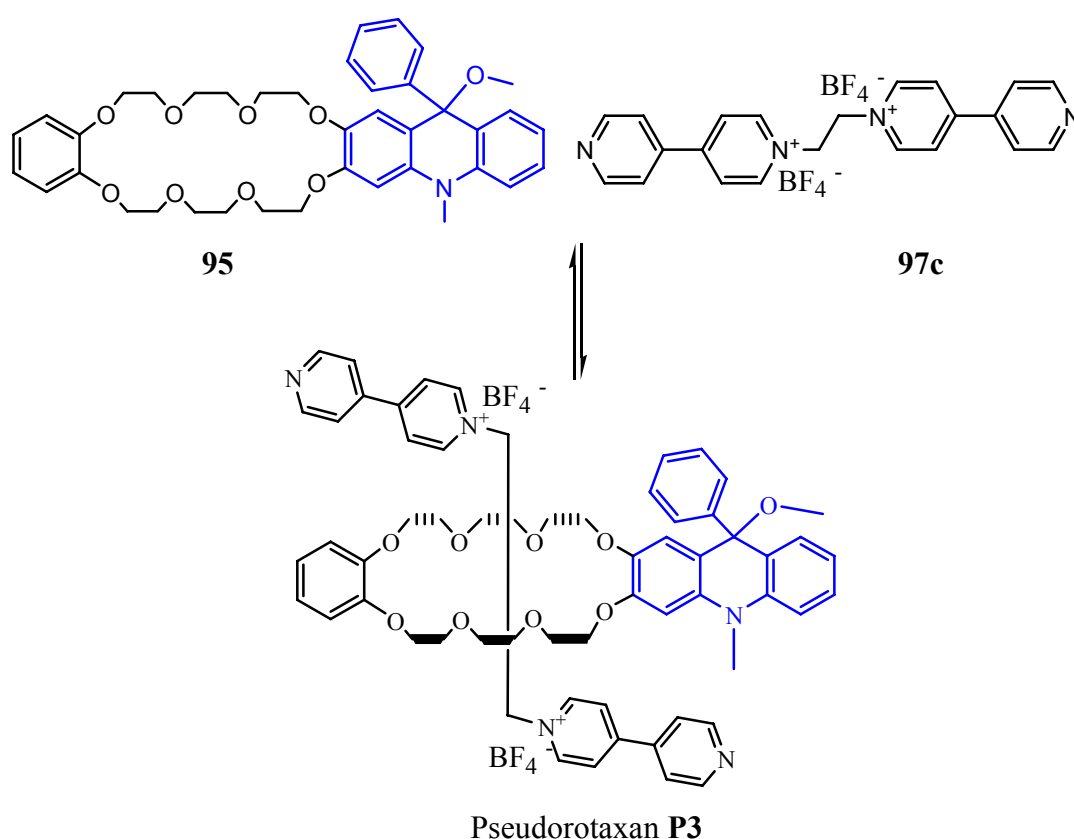


Abbildung 89:

Die spätere Zugabe des 2-Brom-1,3,5-triisopropylbenzols **111**^[131, 165], das als Stopper dient, fixiert den aufgefädelten Ring. Der Stopper muss groß genug sein, um den Kronenether **95** am Abfädeln zu verhindern. Die Synthese dauert 3 Tage bei Raumtemperatur, danach folgt der aufwändige Reinigungsprozess. Letztendlich wurde das reine Acridiniumrotaxan **112** isoliert (Abbildung 90).

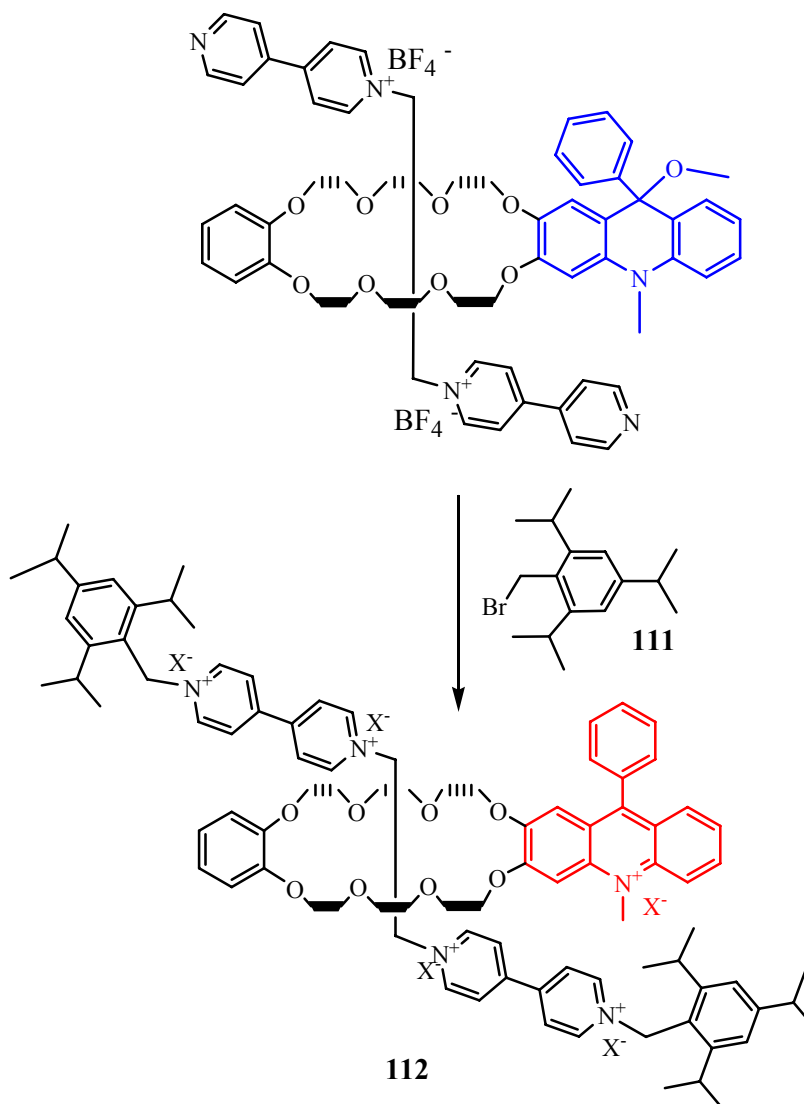


Abbildung 90:

Das eigentlich gewünschte Acridanrotaxan **110** (Abbildung 91) konnte auf diesen Weg nicht erhalten werden. Obwohl die Synthese und die Reinigung bei $\text{pH} = 7$ durchgeführt wurde, ist die Methoxygruppe in der 9-Position abgespalten. Die chromatographische Reinigung wurde mit Aluminiumoxid als Träger und mit LiBr oder mit einer Pufferlösung ($\text{pH} = 7$) als ionischem Zusatz durchgeführt. Nach diesen Reinigungsmethoden wurde jedoch stets das Acridiniumrotaxan **112** isoliert. Es ist also erforderlich die Transformation Acridinium \rightarrow Acridan nachträglich durchzuführen.

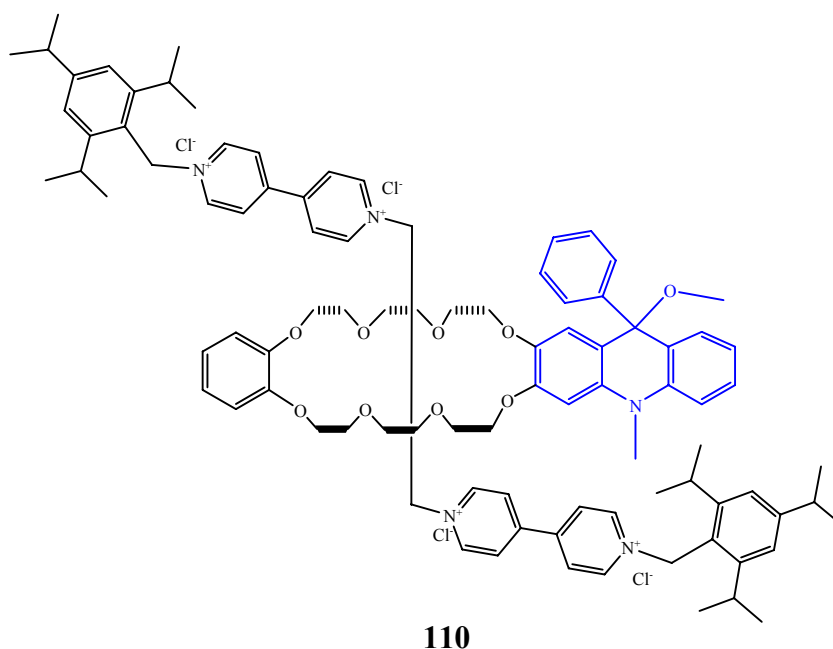


Abbildung 91:

Die Überführung des Acridiniumrotaxans **112** in das Acridanrotaxan **110** bereitet große Schwierigkeiten. Mit kleinen Mengen an Methoxid oder anderen nucleophilen Basen wird die Bindung Alkyl-Pyridinium gebrochen.

Um die Methoxygruppen bei solchen empfindlichen Systemen einzubringen, wurde das Acridiniumrotaxan **112** im Acetonitril/Methanol gelöst und mit kleinen Mengen von NaHCO_3 bei Raumtemperatur gerührt. Es stellte sich jedoch raus, dass für dieses System die Methode nicht geeignet ist. Die Bindung zwischen den Pyridiniumstickstoff und dem Kohlenstoffatom von der Benzylgruppe ist unter diesen Reaktionsbedingungen stabil. Die Bindung zwischen dem Pyridiniumstickstoff und dem Kohlenstoffatom der Ethylbrücke ist nicht stabil und das Rotaxan zerfällt an dieser Stelle. Es wurden mehrere Modifikationen durchgeführt, indem die Reaktionszeit, das Acetonitril/Methanol Verhältnis beziehungsweise NaHCO_3 Menge variiert wurde. Die Alkyl-Stickstoff-Bindung bleibt bei den geringen Methanollmengen (5 Tropfen in 2 ml Acetonitril) und bei der auf 1 Stunde begrenzten Reaktionsdauer erhalten. In so kurzer Zeit findet jedoch die Reaktion Acridinium \rightarrow Acridan nicht statt und deswegen wurde der Acridanrotaxan **110** nicht erhalten.

4.1. Vergleich der NMR-Daten des Pseudorotaxans **P1** und des Rotaxans **108**

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Pseudorotaxans **P1** und des Rotaxans **108** ergibt große Unterschiede der chemischen Verschiebungen, die in Abbildung 92 als $\Delta\delta$ -Werte, d.h. die Differenzen der chemischen Verschiebungen $\delta_{(\text{Rotaxan})} - \delta_{(\text{Pseudorotaxan})}$ angegeben sind.

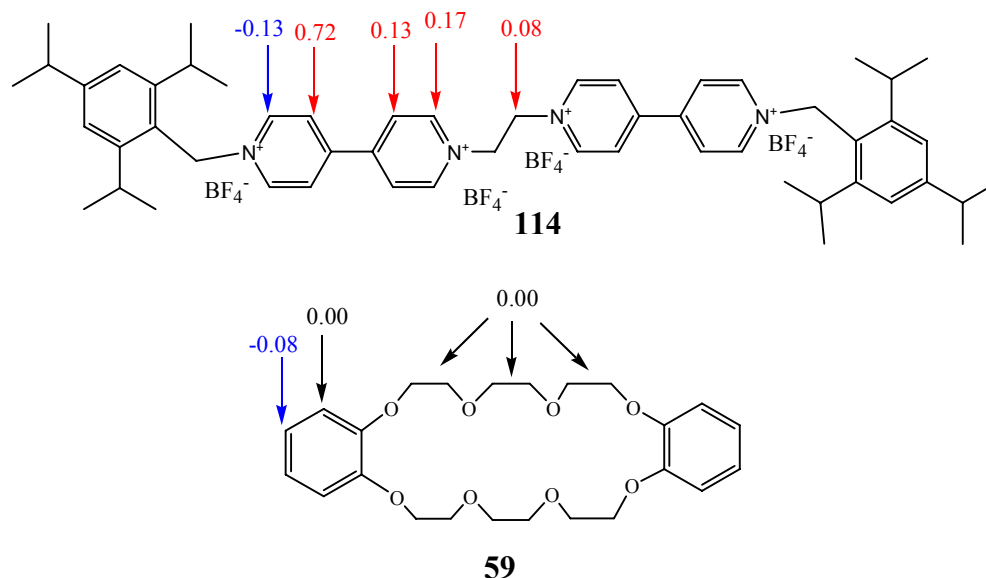


Abbildung 92: Vergleich der ^1H -NMR-Signale des Pseudorotaxan **P1** und Rotaxans **108** im Acetonitril $[\text{D}_3]$. Rot markiert ist die Tieffeldverschiebung der Rotaxansignale, blau – Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Pseudorotaxan **P1**.

Generell sind die Protonen des Fadens im Rotaxan **108** im Vergleich zum Pseudorotaxan **P1** tieffeldverschoben. Eine Ausnahme stellen die δ -Protonen, die eine Hochfeldverschiebung erfahren, die jedoch aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur im Pseudorotaxan **P1** und Rotaxan **108** nicht vergleichbar sind. Aus diesem Grund sind auch die γ -Protonen aus dem Vergleich ausgeschlossen. Die α - und β -Protonen der Pyridiniumeinheit sowie die Ethylenprotonen des Fadens sind im Rotaxan stärker entschirmt als im Pseudorotaxan. Die Tieffeldverschiebung der α - und Ethylenprotonen des Fadens kann durch eine verstärkte Wasserstoffbrückenbindung im Rotaxan **108** erklärt werden.

Die aromatischen Protonen des Makrocyclus **59** sind zu niedrigen δ -Werten verschoben, was der Erwartung der π -stacking-Wechselwirkung entspricht. Die Ethylenoxyprotonen des Makrocyclus **59** sind nicht betroffen.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Rotaxans **108** und des unkomplexierten Fadens **114** bzw. des freien Ringes **59** kann man aus der Literatur^[159] für ein Rotaxan, das sich nur am Stopper von unseren unterscheidet, entnehmen. Ausdrücklich kann man sagen, dass die chemischen Verschiebungen der Fadensignale im Rotaxan **108** mit den chemischen Verschiebungen des Pseudorotaxans **P1** vergleichbar sind. Alle Stoppersignale sind im Rotaxan **108** tieffeldverschoben.

4.2. NMR-Daten des Rotaxans **109** im Vergleich zum freien Faden **114** und freien Ring **74**

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Rotaxans **109** und des unkomplexierten Fadens **114** bzw. des freien Ringes **74** ergibt folgende $\Delta\delta$ -Werte:

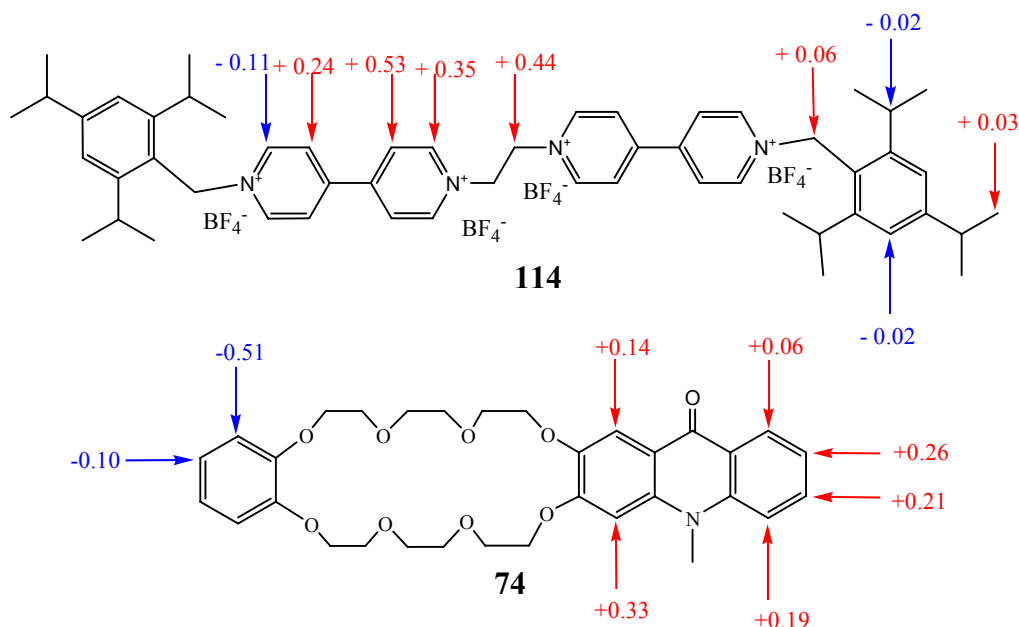


Abbildung 93: $\Delta\delta$ -Werte des Rotaxans **109** ($\delta_{\text{Rotaxan}} - \delta_{\text{(freie Faden bzw. Ring)}}$) im Acetonitril [D_3]. Als Vergleich dienen die chemischen Verschiebungen des entsprechenden freien Fadens **114** sowie des freien Ringes **74**.

Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen des Kronenethers **74** und den Ethylenprotonen sowie den α -Pyridiniumprotonen des Fadens **114** sind anhand der chemischen Verschiebungen gut zu erkennen. Die Interpretation der π - π -Wechselwirkungen ist kompliziert. Die Brenzcatechinprotonen sind hochfeld- und die Acridonprotonen tieffeldverschoben. Auf Grund dessen, dass im Rotaxan **109** bei 300 K nur ein Satz von Fadensignalen existiert, sind die zwei Pyridiniumeinheiten symmetrisch. Daraus kann man schließen, dass die Rotation des Ringes **74** im Rotaxan **109** nicht behindert ist. Somit ist die Unterscheidung der π - π -Wechselwirkung (face-to-face oder edge-to-face) erschwert.

4.3. Vergleich der NMR- Daten des Pseudorotaxans **P2** und des Rotaxans **109**

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des Pseudorotaxans **P2** mit dem Rotaxan **109** Spektren ergibt folgende $\Delta\delta$ -Werte (Differenzen der chemischen Verschiebungen $\delta_{(\text{Rotaxan})} - \delta_{(\text{Pseudorotaxan})}$):

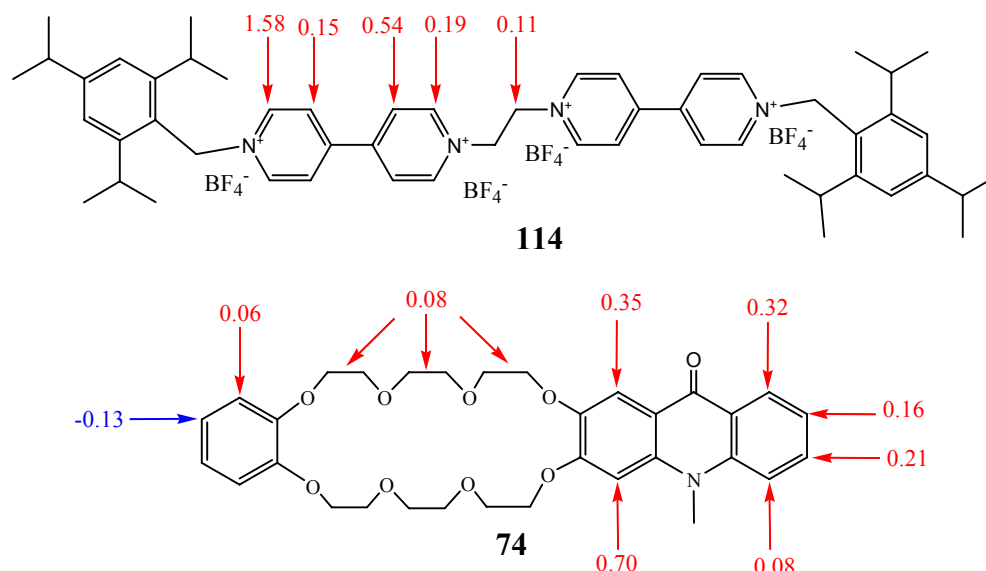


Abbildung 94: Vergleich der ^1H -NMR-Signale des Pseudorotaxans **P2** und des Rotaxans **109** im Acetonitril $[\text{D}_3]$. Rot markiert ist die Tieffeldverschiebung der Rotaxansignale, blau – Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Pseudorotaxan.

Alle Protonen des Fadens sind im Rotaxan im Vergleich zum Pseudorotaxan **P2** stärker entschirmt. Aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Signale des Pseudorotaxan **P2** und Rotaxans **109** kann man postulieren, dass die Struktur des Rotaxans **109** sich von der Struktur des Pseudorotaxans **P2** unterscheidet. Die Unterschiede sind besonders bemerkbar bei den Ringsignalen. Im Pseudorotaxan **P2** sind die aromatischen Protonensignale hochfeld-verschoben, dagegen im Rotaxan **109** erfahren die gleichen Protonen eine Tieffeldverschiebung, was für eine edge-to-face-Wechselwirkung spricht.

4.4. NMR-Daten des Einstationenrotaxans **112**

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des freien Fadens **114** und des freien Ringes **76** mit den Rotaxanspektren zeigt große Unterschiede der chemischen Verschiebungen, die in Abbildung 95 als $\Delta\delta$ -Werte, d.h. als Differenzen der chemischen Verschiebungen $\delta_{(\text{Rotaxan})} - \delta_{(\text{freie Faden, bzw. freie Ring})}$, angegeben sind.

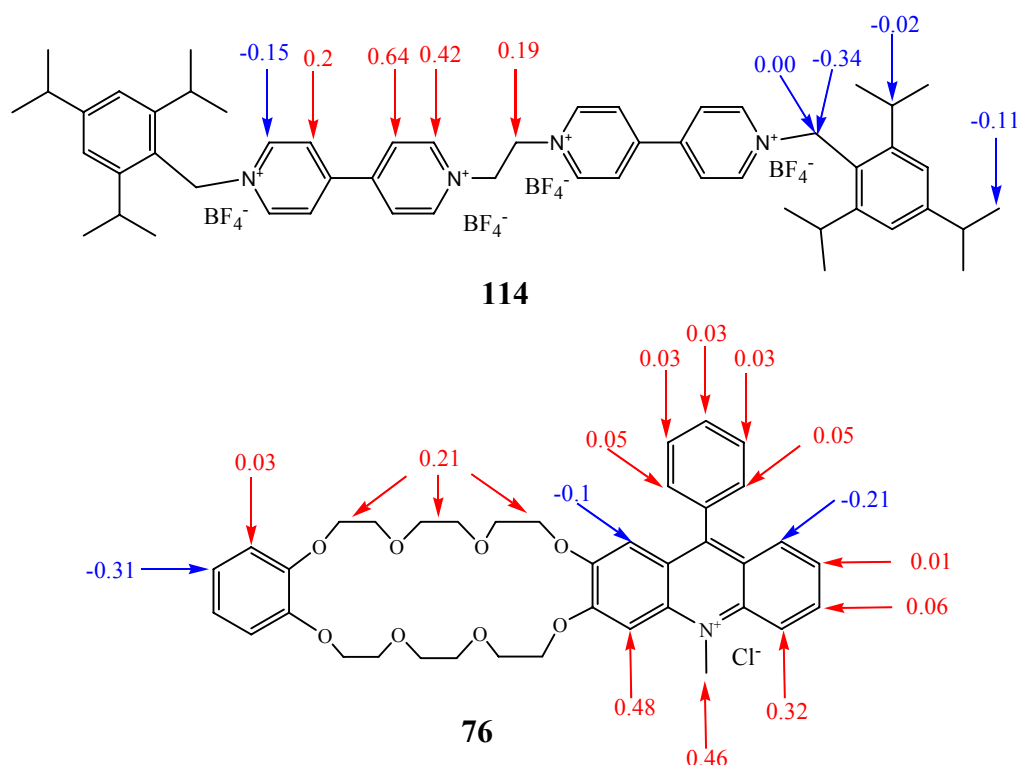


Abbildung 95: $\Delta\delta$ -Werte des Rotaxans **112** in Acetonitril [D_3]. Als Vergleich dienen die chemischen Verschiebungen des Fadens **114** und des Ringes **76**.

Bei der Analyse der CIS-Werte stellt man fest, dass die π - π -Wechselwirkungen deutlich geschwächt sind. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind anhand der chemischen Verschiebungen gut zu erkennen. Interessant sind die Benzylgruppen der Stoppermolekülen, die normalerweise als ein Singulett ($\delta = 5.88$ ppm im Acetonitril [D_3]) im 1H -NMR-Spektrum zu sehen sind. Im Fall von Rotaxan **112** sind sie in zwei Signalsätze mit Dublettmultiplizität ($\delta = 5.98$ ppm und $\delta = 5.64$ ppm in Acetonitril [D_3]) aufgespalten. Die zwei Dubletts koppeln miteinander im H-H-COSY Spektrum. Im ROESY-Spektrum sind die Fernkopplungen mit den Isopropylgruppen der Stopper zu sehen. Die Aufspaltung kommt innerhalb der Benzylgruppe zustande. Vermutlich wird das Phänomen durch eine Behinderung der Beweglichkeit der CH_2 -Gruppe ausgelöst, was einen Austausch der axialen und equatorialen Positionen verhindert. Alle Stoppersignale des Rotaxans **112** sind im Gegensatz zu Rotaxan **108** hochfeldverschoben.

Die ROESY-Spektren von **112** zeigen, ähnlich wie die ROESY-Spektren aller Pseudorotaxane, eine Fernkopplung zwischen Ring und Faden, nämlich die Kopplung der α -Pyridiniumprotonen mit den Ethylenoxyprotonen des Kronenethers. Bei den Pseudorotaxanen **P1**, **P2** und **P3** sind die Kopplungen der Protonen der Ethylen-Gruppe des Fadens mit den Ethylenoxyprotonen des Ringes noch zu beobachten. Im Rotaxan **112** treten sie nicht auf.

Trotz der Asymmetrie des Kronenethers existiert im Rotaxan **112**, ähnlich wie beim Rotaxan **109** (300 K, Acetonitril [D_3]), nur ein Satz von Fadensignalen, daraus schließen wir, dass die Rotation des Kronenethers **76** im Rotaxan **112** frei erfolgt.

Die Signale der Acridiniumeinheit im Rotaxan sind im Vergleich zu freien Ring außer H_1 und H_8 tieffeldverschoben. Die Wechselwirkung des Makrocyclus **76** mit dem Faden **114** ist anhand der NMR-Spektroskopie schwer zu erklären. Aus MM2-Berechnungen wurde eine face-to-face-Wechselwirkung der Phenylgruppe in der 9-Position am Acridinium mit der Bipyridiniumeinheit postuliert. Der Abstand zwischen diesen Einheiten beträgt 5.5 Å, ähnlich wie bei der Brenzcatechineinheit (5.9 Å) mit dem anderen Bipyridiniummolekül (Abbildung 96).

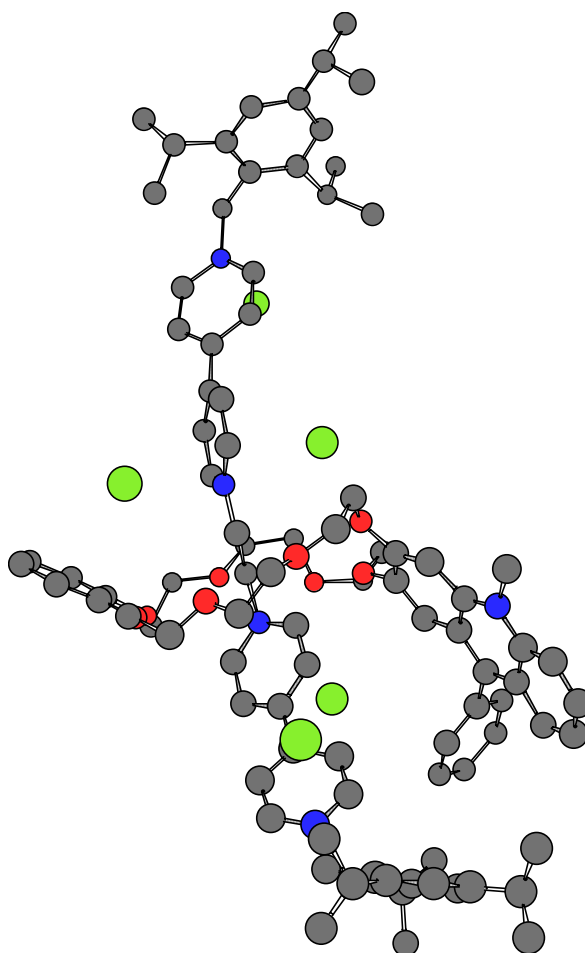


Abbildung 96: Die mit MM2 berechnete Struktur des Rotaxans **112**. Die Chloridionen sind grün dargestellt.

5. Photochemie der Acridane

Die Photodissotiation des 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan **24a** zum 10-Methyl-9-phenylacridinium Ion **25a** (Abbildung 97) wurde in Rahmen dieser Arbeit untersucht. Aus der Literatur war die heterolytische Photodissotiation zwar bekannt, aber es waren Untersuchungen notwendig, um zu prüfen, ob die Photoreaktion als Photoschalter einsetzbar werden kann. Zu den erforderlichen Kriterien zählen:

- die 1-0 Schaltung, d. h. hohe Ausbeuten der Hin- und Rück-Reaktionen,
- Reproduzierbarkeit,
- Eliminierung der störenden Faktoren wie die Dunkeldissoziation des Acridans **24a**.

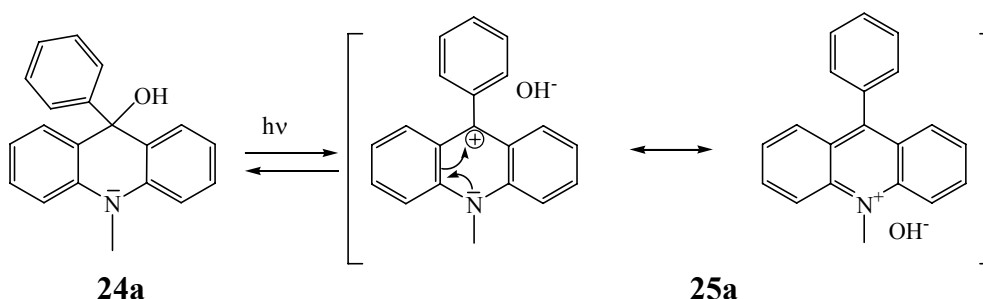


Abbildung 97:

Zur Photodissoziation von 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan **24a** existieren bereits Untersuchungen von Kuz'min et al.^[57], die Bestrahlungen des Acridans **24a** in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt haben. Die Ergebnisse zeigen, dass Acridane in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder Hexan stabil gegenüber einer Dissoziation im Dunkeln sind. In polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol und Acetonitril kommt es jedoch zur vollständigen oder partiellen Dissoziation im Dunkeln schon beim Löseprozess. Das Ausmaß der Dissoziation (laut Kuz'min et al.^[57]) hängt jedoch stark von der Polarität des Lösungsmittels ab. Wir fanden, dass die scheinbare thermische Dissoziation von Säurespuren verursacht wird.

5.1. Wahl der Abgangsgruppe

Eine wichtige Voraussetzung für eine effiziente Photoheterolyse ist eine geeignete Abgangsgruppe und eine ausreichende Stabilisierung des gebildeten Kations und/ oder Anions durch Substituenteneffekte oder auch konjugative Effekte.

Von der Wahl der Abgangsgruppe kann das Auftreten der Bindungshomolyse als Konkurrenzreaktion zur Heterolyse im entscheidenden Maß abhängen. Deshalb wurden Gegenionen gesucht, die eine heterolytische Bindungsspaltung ermöglichen und nicht einer Rückbildung unterliegen, nachdem die Bestrahlung beendet ist.

Es wurde ein Acridinium Salz in Methanol gelöst und mit verschiedenen Nucleophilen zur Reaktion

gebracht. Diese Reaktionen wurden mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Es wurde der Abbau der Acridiniumbande und der Aufbau der Acridanbande verfolgt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 4.

Tabelle 4:

	eine Reaktion mit Acridinium	keine Reaktion mit Acridinium
harte Basen	OH^- , MeO^- , NH_3	Cl^- , F^- , CF_3COO^-
weiche Basen	CN^-	SCN^- , N_3^-

Nur die Methoxy- und die Hydroxyabgangsgruppen reagieren mit Acridinium Salzen zu Acridanen und werden durch Einwirkung von Licht zum Acridiniumion zurückgespalten. Die Methoxy- und Hydroxyacridanderivate weisen die gleichen Eigenschaften auf. Die UV-Vis-Spektren der Derivate sind identisch.

Bei NH_3 und CN^- stellt man zwar Acridanbildung fest, aber die photochemische Bindungsspaltung ist nicht zu beobachten.

Das Hart/Weich Konzept spielt hier offenbar keine große Rolle. Besonders interessant ist die Cyanid-, Rodamin-, Azid- Reihe. Nur Cyanidionen reagieren mit Acridiniumionen. Die anderen Anionen gehen die Reaktion bei RT nicht ein. Beim Vergleich der pK_a -Werte ist auch keine Tendenz festzustellen.

Das bedeutet, dass nur Hydroxid- und Methoxid- Ionen geeignete Abgangsgruppen für die Photoheterolysereaktion sind.

5.2. Lösungsmiteleinflüsse auf die thermische Rekombination

Die Rückreaktion erfolgt im Dunkeln durch den nucleophilen Angriff der Hydroxid- oder Methoxidionen. Der Angriff erfolgt immer in der 9-Position des 10-Methyl-9-phenylacridinium Salzes **25**, was mit der Elektronendichte in der Position 9 zusammenhängt. Im Pyridinring beispielsweise wird die Positivierung des paraständigen Kohlenstoffatoms allein durch die höhere Elektronegativität des Stickstoffs verursacht. Die Elektronendichte in den para-Positionen zum Stickstoff sinkt daher ständig ab, von 0.882 im Pyridin über 0.772 im Chinolin auf 0.695 im Acridin.^[166] Damit ist zugleich eine zunehmend stärkere Bindung des Hydroxyls an das positiviert Kohlenstoffatom verbunden.

Wie schon in Kapitel 1.4 erwähnt wurde, existieren bereits Untersuchungen zur heterolytischen Bindungsspaltung von 10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan **24a**. Die Arbeiten haben sich ausschließlich mit der photochemischen Reaktion beschäftigt. Die thermische Rekombination (Abbildung 98) wurde nicht untersucht.

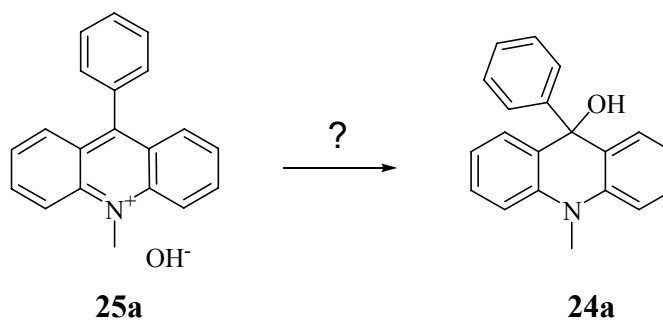


Abbildung 98:

Die thermische Reaktion lässt sich über Abnahme der Extinktionen bei 397 nm und 277 nm und Aufbau einer Acridanbande bei 287 nm verfolgen. Typische UV-Vis-Spektren sind in der Abbildung 99 am Beispiel des Acridiniumsalzes **25** und Acridans **24** dargestellt. Beim Acridan **24** beobachtet man eine Hauptbande bei 277 nm, die nach Platt^[167] als $^1\text{L}_a$ -Bande klassifiziert wurde^[168] und eine Vorbande von 315 nm bis 335 nm, die durch einen $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang entsteht und als $^1\text{L}_b$ -Bande klassifiziert^[168] wurde.

Das Absorptionsspektrum des Acridiniumsalzes **25** wird durch 4 Bandengruppen charakterisiert, wovon die langwelligste, die 1L_a -Bande^[169], bis ins Sichtbare reicht und den Lösungen eine schwache Gelbfärbung verleiht. Daran schließt sich die 1L_b – Bandengruppe an. Bei 298 nm zeigt sich ganz schwach die 1B_a – Bande und die intensive Bande bei 285 nm im mittleren UV ist mit 1B_b zu klassifizieren^[170].

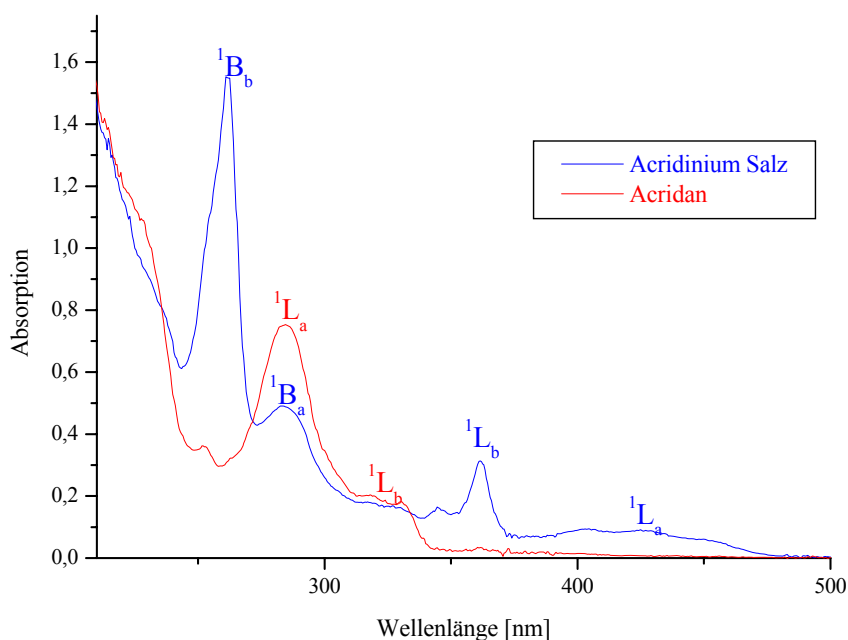


Abbildung 99:

Die Photoreaktion war in Abhängigkeit vom Lösungsmittel in der Regel nach 20 min abgeschlossen. Durch Kontrollexperimente (mit HCl Zugabe) wurde die Vollständigkeit der Photoreaktion bestätigt.

Es musste nun ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, in dem es zur vollständigen Rückreaktion kommt. Die Wahl des Lösungsmittels spielt eine wichtige Rolle bei der photolytischen Erzeugung ionischer Intermediate. Es ist vorteilhaft, möglichst polare Lösungsmittel zu verwenden, um einen Stabilitätseffekt infolge der energetisch günstigen Solvation der gebildeten Ionen zu erzielen. Durch die Wahl des Lösungsmittels ist eine Verschiebung des Beobachtungszeitfensters möglich.

Die Rückreaktion wurde im analytischen Maßstab mit Hilfe der UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Acridane wurden im Acetonitril, 1-Propanol, 2-Propanol, Methanol sowie Toluol bestrahlt und anschließend an einem abgedunkelten Ort aufbewahrt. Nach der Bestrahlung wurden die zeitabhängigen UV-Vis-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse der Rückreaktion sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Die Rückreaktion in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Umsatz der Rückreaktion
Acetonitril	11 % (24 h)
1-Propanol	100 % (2 h)
2-Propanol	50 % (24 h)
Methanol	100 % (2 h)
Toluol	< 10 % (24 h)

Nur in 1-Propanol und Methanol reagierte das durch Bestrahlung entstandene Acridiniumsalz innerhalb von 2 Stunden vollständig ab. In anderen Lösungsmitteln wurde die thermische Rückreaktion nur teilweise beobachtet. Weiterhin wurden Untersuchungen im präparativen Maßstab durchgeführt. 10-Methyl-9-methoxy-9-phenyl-acridan **24b** wurde in allen oben erwähnten Lösungsmitteln bei einer Konzentration von jeweils $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bestrahlt, und über Nacht im Dunkeln aufbewahrt. Anschließend wurden die jeweiligen Lösungsmittel abdestilliert und die Rückstände in Chloroform [D] aufgenommen. Es wurde festgestellt, dass die Rückreaktion mit dem entsprechenden Lösungsmittel erfolgt (Abbildung 100).

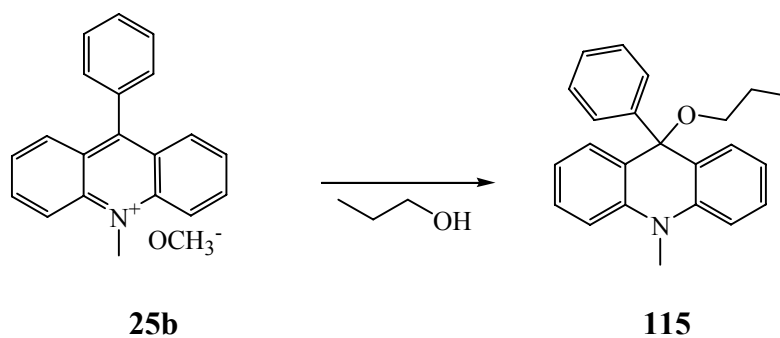
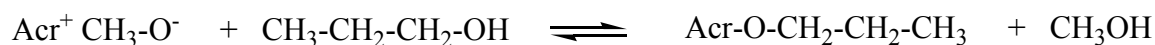
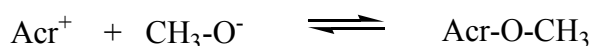


Abbildung 100:

Allgemein kann man die Rückreaktion formulieren:



Die Rekombination mit den Methoxidionen ist im polaren protischen Medium erschwert.



Es wurde nur das 10-Methyl-9-(1-Propoxy)-9-phenylacridan **115** quantitativ isoliert. In der Abbildung 101 ist die Untersuchung des Schaltvorganges mittels ^1H -NMR-Spektroskopie in Chloroform [D] dargestellt. Das obere ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Methoxy-Derivat **24b** mit den sehr charakteristischen Signalen für -N-CH₃ bei $\delta = 3.53$ ppm und für -O-CH₃ bei $\delta = 2.98$ ppm. Während der Bestrahlung entstand das Acridiniumsalz **25**, mit dem Signal für -N-CH₃ bei $\delta = 5.40$ ppm (das mittlere Spektrum). Durch den nucleophilen Angriff von 1-Propanol entstand das 1-Propoxy-Derivat **115**. Das untere Spektrum ist durch eine direkte Bestrahlung von **24b** im 1-Propanol entstanden. Das ^1H -NMR-Spektrum des Acridiniumions ist hier nur aus Vergleichsgründen eingeführt. Mit unseren Methoden ist uns nicht gelungen, während der Bestrahlung das entstandene Acridinium **25b** zu detektieren.

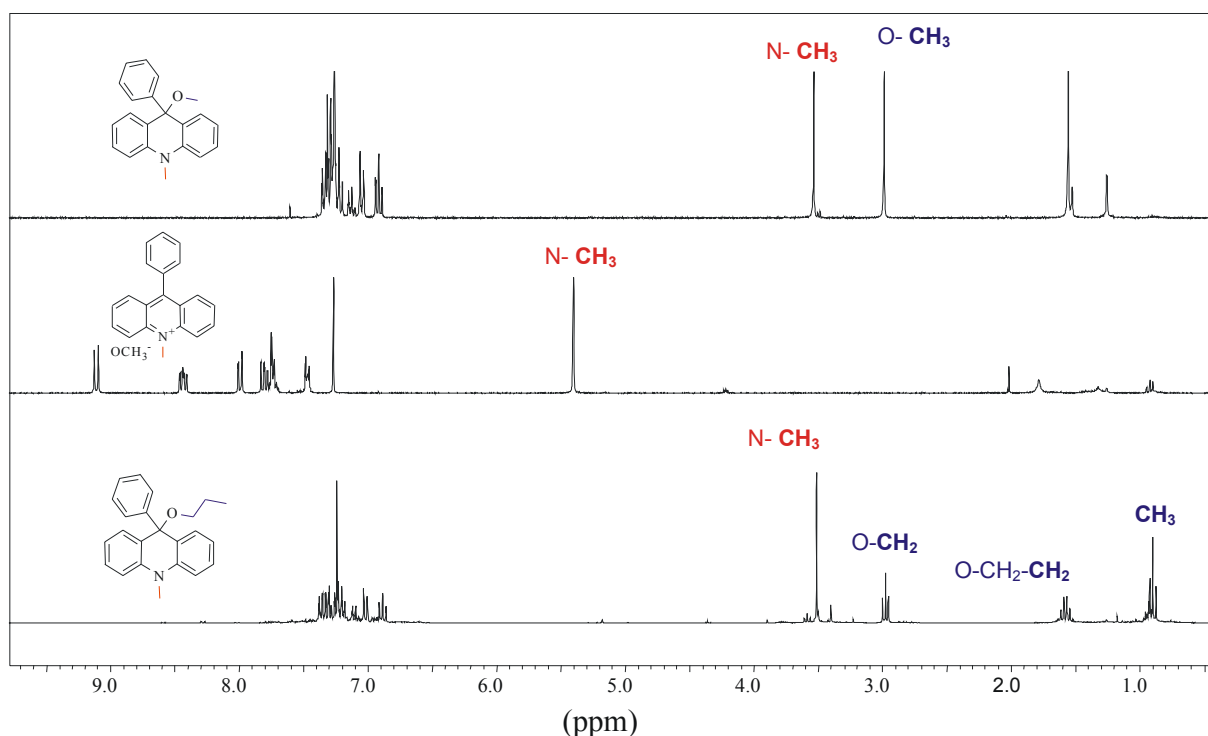


Abbildung 101: ^1H -NMR-Untersuchung der Photoreaktion und der thermischen Dunkelreaktion im Chloroform $[\text{D}]$.

Eine zeitabhängige ^1H -NMR-Untersuchung in deuterierten 1-Propanol war aus wirtschaftlichen Gründen nicht möglich.

Weiterhin wurden Bestrahlungen im Methanol $[\text{D}_4]$ durchgeführt. Hier wurde das Verschwinden des -O-CH_3 beobachtet, das durch -O-CD_3 ersetzt wurde. Die Reaktion erfolgte quantitativ.

Bei Untersuchungen in 2-Propanol wurde ein komplexes Spektrum erhalten. Das entstandene Acridinium Salz reagiert vermutlich auf Grund sterischer Hinderung nicht mit dem 2-Propanol. Es entstand ein Gemisch aus Methoxy- (entstanden während der Reaktion) und Hydroxy-Acridan (aus Wasser im Lösungsmittel) sowie das Acridiniumsalz. Ähnlich ist die Situation bei Acetonitril, das nicht als Nucleophil angreifen kann.

Nach den Bestrahlungen im präparativen Maßstab in Toluol beobachtet man in ^1H -NMR-Spektren hauptsächlich das Acridiniumsalz. Kuz'min et al.^[57] haben für die Reaktion in Toluol eine Quantenausbeute von $\Phi_R = 0.04$ bestimmt. Wir haben beobachtet, dass gebildetes Acridiniumsalz - so bald es entsteht - in Toluol sofort ausfällt und nicht mehr mit Nucleophilen reagieren kann.

Bei Makrocyclen und molekularen Fäden wurden ähnliche Ergebnisse wie bei **24** erzielt. Eine vollständige thermische Rückreaktion wurde in 1-Propanol beobachtet. Im Fall der Makrocyclen war es nötig, die Lösung nochmals mit dem Nucleophil zu behandeln, da es schon durch die Zugabe der Lösungsmittel zu einer teilweisen Spaltung kam. Man konnte dann nach der präparativen Bestrahlung

die Entstehung der Propyloxy-makrocyclen feststellen.

5.3. Reproduzierbarkeit der Photoreaktion

Die Reproduzierbarkeit des Photoschalters wurde am Beispiel des Acridans **56** und Acridiniums **55** im 1-Propanol mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht. Die Schaltvorgänge wurden zehnmal wiederholt und dabei wurden keine Abnahmen der Intensitäten weder von Acridiniumbanden noch von Acridanbanden festgestellt. Nebenreaktionen können daher ausgeschlossen werden.

5.4. Photochemische Reaktion der Acridanmakrocyclen

Die photochemische Reaktion kann mit UV-Vis-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie verfolgt werden.

5.4.1. UV-Vis-Spektroskopie

Da die Acridaneinheit oberhalb von 350 nm im UV-Vis-Spektrum nicht absorbiert, kann die Bildung der transienten Acridiniumverbindung nach der photochemischen Anregung durch das Auftreten einer Absorption von 395 nm sowie durch den Aufbau der Bande bei 277 nm verfolgt werden (Abbildung 102).

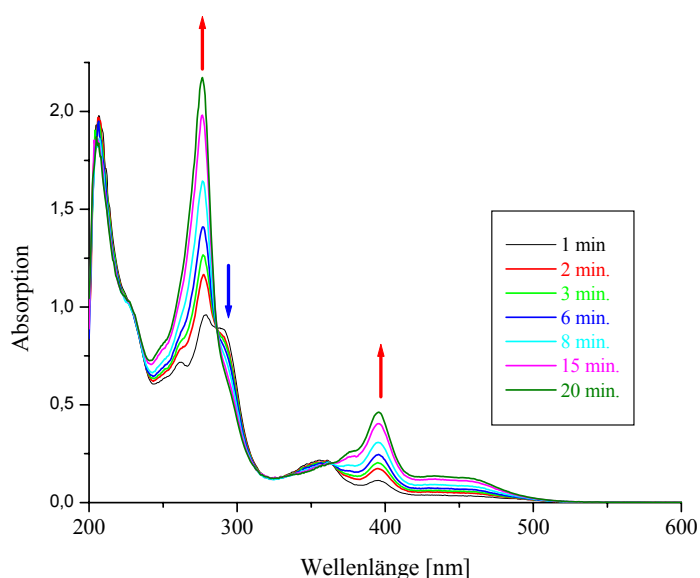


Abbildung 102: Untersuchungen der Photoreaktion am Beispiel des Systems **50/49** im 1-Propanol mittels UV-Vis-Spektroskopie. Der blaue Pfeil zeigt den Abbau der Acridanbande, die roten Pfeile den Aufbau der Acridiniumbanden.

Drei isosbestische Punkte belegen eine einheitliche Photoreaktion. Einheitliche Reaktionen verlaufen über einen stationären Zustand und bestehen nur aus einer Teilreaktion oder aus mehreren linear

abhängigen Reaktionen d.h., dass entweder ein Gleichgewicht vorliegt oder mehrere Parallelreaktionen gleicher Ordnung vom Edukt ausgehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Quantenausbeute der Photoreaktion bestimmt. Für das System **95/76** beträgt $\Phi_R = 0.53$ in 1-Propanol.

5.4.2. Statische-Fluoreszenz-Spektroskopie

Aus der Messung der Fluoreszenzstrahlung eines Moleküls lassen sich Aussagen über die Eigenschaften des angeregten Chromophors und seiner Umgebung innerhalb seiner Lebensdauer gewinnen.

Es wurde versucht, die Photoreaktion Acridan \rightarrow Acridinium mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie zu verfolgen. Dabei hat sich gezeigt, dass man mit der Fluoreszenzspektroskopie eine Nebenreaktion dieser Transformation feststellen kann.

Während der Bestrahlung bei 365 nm in Acetonitril, 1-Propanol und Toluol wurde der Aufbau einer gut strukturierter Bande ($\lambda_{\text{Max}} = 412 \text{ nm}$ und 430 nm) beobachtet (Abbildung 103). Durch die parallele Bestimmung der Absorptions- und Anregungsspektren der gleichen Proben konnte festgestellt werden, dass die beobachteten Änderungen der Fluoreszenzspektren jeweils vom entsprechenden Aufbau der Acridiniumbande im Anregungsspektrum in Acetonitril, Toluol und 1-Propanol begleitet wurden.

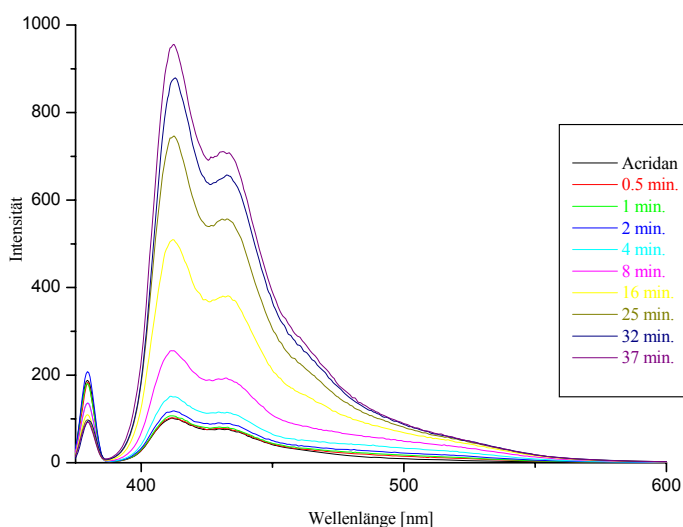


Abbildung 103: Fluoreszenzspektren der Photoreaktion von **24b** in Toluol.

Die neue Bande im Emissionsspektrum wurde als eine 9-H-9-Phenyl-10-methylacridan-Bande identifiziert^[171]. Im Absorptionsspektrum konnte sie nicht detektiert werden. Aus der Literatur ist es bekannt, dass bei längeren Bestrahlungen der Acridiniumsalze im Ethanol eine Photoreduktion bis zur Acridan erfolgt^[170]. Jedoch ist die Ausbeute der Photoreduktion von 10-Methyl-9-phenylacridinium **25b**

unter unseren Reaktionsbedingungen kleiner als 1 %. Mit 10-fachem Überschuss an K_2CO_3 im Methanol innerhalb von 90 Minuten in Gegenwart von Luftsauerstoff erreicht man 66 % Ausbeute an 9-H-9-Phenyl-10-methylacridan^[130] Als ein möglicher Reaktionsmechanismus wurde im angeregten Zustand ein Hydridtransfer von Methoxidionen auf 10-Methyl-9-phenyl-acridinium **25b** postuliert. Dabei wurde auch Formaldehyd mit Hilfe der HPLC-Analyse detektiert (Abbildung 104).

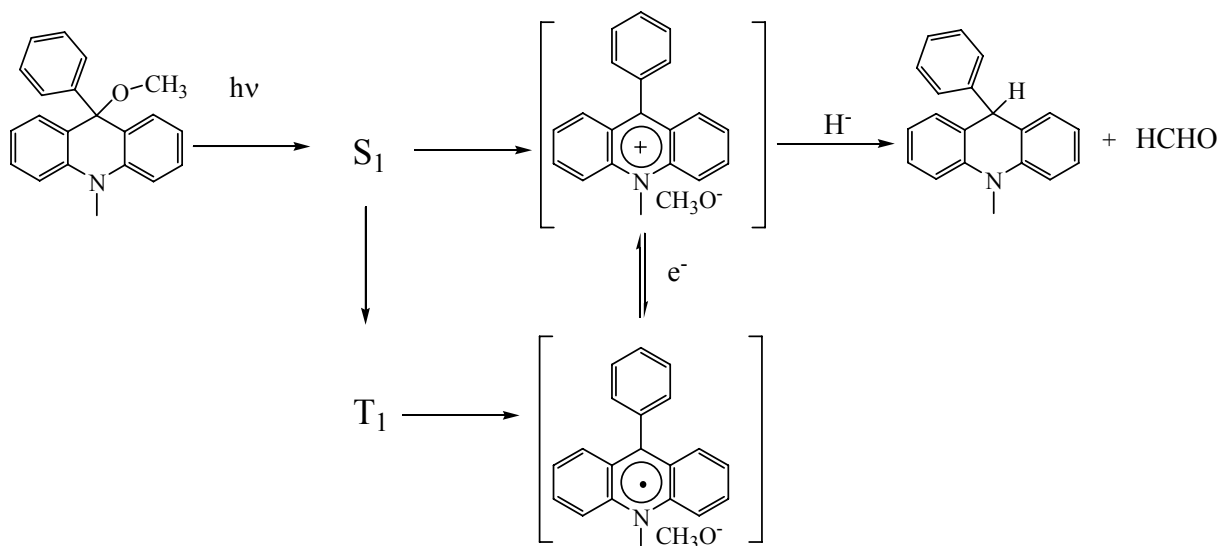
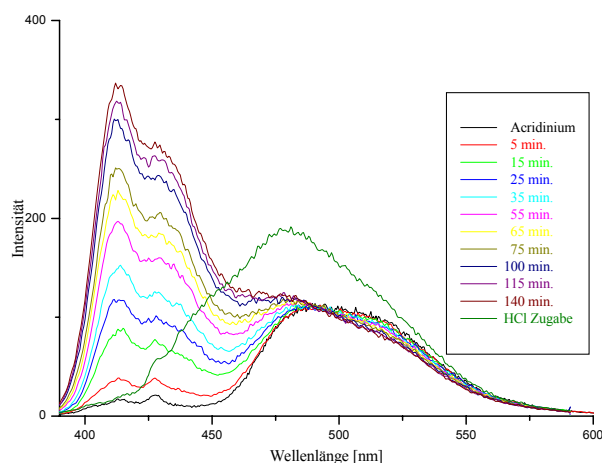


Abbildung 104:

Das Methoxyacridan **24b** sollte als Precursor für die Photoreduktion dienen^[130]. Nach unseren Beobachtungen geht die Photoreduktion auch von der Acridiniumstufe. Jedoch die basischen Bedingungen beschleunigen die Nebenreaktion. Somit wurde Acridinium Chlorid **25c** im Acetonitril bei 365 nm insgesamt 140 Minuten bestrahlt (Abbildung 105). Dabei wurde die gleiche Bande, wie bei der Bestrahlung von Acridan **24b** (Abbildung 103), beobachtet. Im Absorptionsspektrum wurden dagegen keine signifikanten Änderungen festgestellt.

Abbildung 105: Bestrahlung des Acridiniums **25c** im Acetonitril.

Nach der Zugabe der HCl-Lösung bildet sich die Acridiniumbande zurück. Die Absorptionsspektren des Acridiniums vor der Bestrahlung und nach der Säurezugabe sind identisch.

Um eine Excimerbildung (z. B. Acridinium*/Acridinium-Wechselwirkung) oder Exciplexbildung (z. B. Acridinium*/Acridan-Wechselwirkung) auszuschließen, wurden die Fluoreszenzspektren von Acridinium Chlorid **25c** und Acridan **24a** im Acetonitril in Abhängigkeit von der Konzentration aufgenommen. Es wurde nur der Aufbau der Acridiniumbande oder Acridanbande beobachtet. Beispielsweise ist in der Abbildung 106 die Konzentrationsreihe des Acridiniums **25c** dargestellt. Die Exciplexbildung wurde bei Zusammenmischen der Acridiniumlösung **25c** und der Acridanlösung **24a** nicht beobachtet.

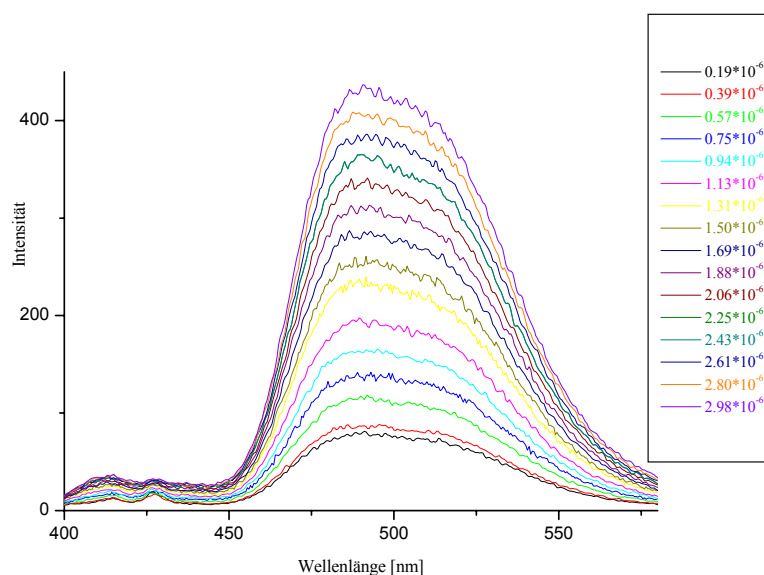


Abbildung 106: Emissionsspektren der Konzentrationsreihe [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] des Acridiniums Chlorid **25c** im Acetonitril.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Nebenreaktion unter unseren Reaktionsbedingungen keine große Rolle spielt aber die Untersuchung der Transformation Methoxyacridan \rightarrow Acridiniumion durch die Fluoreszenzspektroskopie erschwert.

5.5. Ringe mit zwei Acridaneinheiten

Mit dem Makrocyclus **92** wurden interessante Beobachtungen bezüglich der photochemischen Reaktion und der thermischen Rückreaktion (Abbildung 107) gemacht.

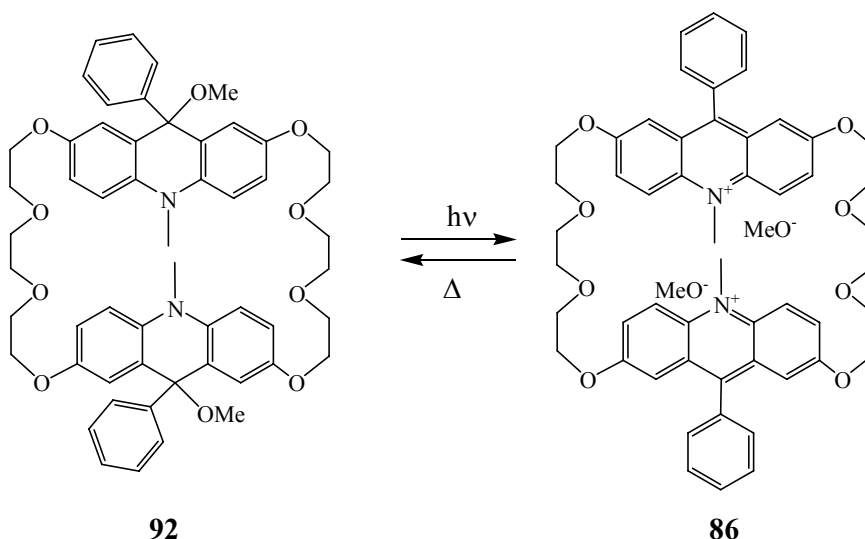


Abbildung 107:

Acridan **92** wurde analytisch im 1-Propanol, Isopropanol und Acetonitril bestrahlt. Während der Bestrahlung entsteht das Acridiniumsalz **86** in allen Lösungsmitteln. Das Acridan **92** kann auch durch Zugabe von Säure thermisch in das Acridinium **86** umgewandelt werden. Deshalb wurde Säure nach der Bestrahlung zugesetzt, um die Vollständigkeit der Photoreaktion zu überprüfen. Anhand eines Vergleichs der UV-Vis-Spektren der bestrahlten Lösungen mit den Spektren nach der Säurezugabe in 1-Propanol kann man abschätzen, dass die photochemische Umwandlung jeweils nur zu etwa 50 % stattfindet. Das heißt, dass entweder bei der Photoreaktion nur 50 % Acridiniumderivat entstehen, oder dass die Rückreaktion so schnell erfolgt, dass es nicht möglich ist, das gesamte gebildete Acridiniumderivat **86** mit den uns zur Verfügung stehenden Methoden zu detektieren. Aus den Untersuchungen der anderen Acridanderivate kann jedoch geschlossen werden, dass die Geschwindigkeit der Photoreaktion mit unseren Methoden gut nachvollziehbar sein sollte. Es wird daher postuliert, dass es auf Grund der Wechselwirkung zwischen der Acridaneinheit und der Acridiniumeinheit, die während der Bestrahlung entsteht, zu einer Stabilisierung des Acridans kommt, so dass es sich nicht weiter photochemisch spalten lässt.

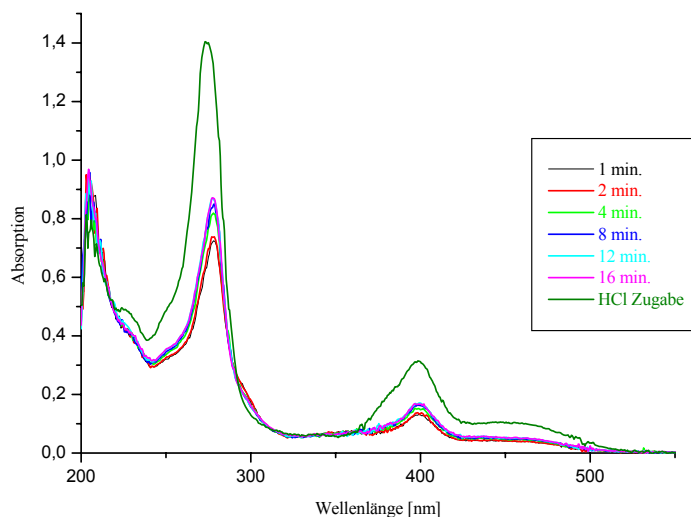


Abbildung 108: Bestrahlung **92** in 1-Propanol.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe eines stationären UV-Vis-Spektrometers die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Reaktion verfolgt. Es wurde Acridan **92** in 1-Propanol/Toluol 1:1-Gemisch bei 365 nm bestrahlt und dann wurde der Abbau der Bande bei 420 nm beobachtet (Abbildung 109).

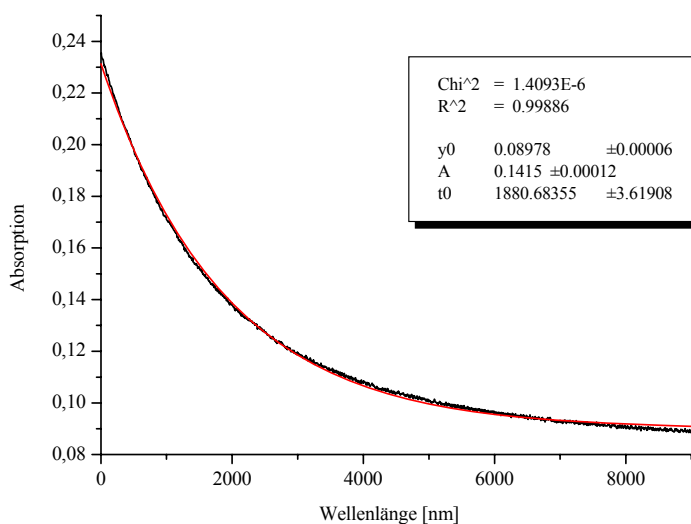


Abbildung 109: Abklingkurve der Absorption bei 420 nm nach Anregung des Acridans **92** in einem Lösungsmittelgemisch 1-Propanol:Toluol 1: 1.

Aus der Angleichung zur Funktion einer monoexponentiellen Abnahme $y = y_0 + A e^{-x/t}$ ist zu entnehmen, dass der Transient in Abhängigkeit von der Konzentration eine Lebensdauer von 1880 s besitzt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion beträgt somit $k = 5.31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

5.6. Photochemie des Pseudorotaxans

Im Hinblick auf molekulare Maschinen gehören Pseudorotaxane zu den interessantesten Komplexverbindungen^[172]. Das wird dadurch begründet, dass Pseudorotaxane reversibel in einen freien Ring und einen ungebundenen Faden dissoziieren und danach wieder assoziieren können. Die Untersuchung derartiger Systeme ist dabei nicht nur reiner Selbstzweck, sondern hilft beim Entwurf von komplexeren Rotaxanen und letztendlich bei der Planung von molekularen Maschinen. Daher wurden photochemische Untersuchungen des in der Abbildung 110 dargestellten Pseudorotaxans **P3** durchgeführt.

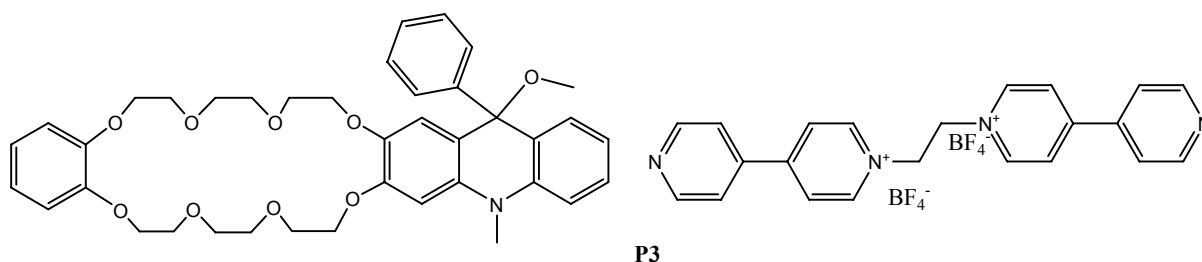


Abbildung 110:

Nachdem der Faden und der Ring in Acetonitril [D₃] bei 298 K gelöst wurden, beobachtet man ähnlich wie im Fall von Nitromethan [D₃] einen langsamen Austausch bezogen auf die NMR-Zeitskala. Für ein Konzentrationsverhältnis $R = [\text{Ring}]/[\text{Faden}] = 1.1$ wurden zwei Signalsätze gefunden. Ein Signalsatz wurde dem Komplex zugeordnet und der andere dem freien Faden und dem freien Ring. Das Verhältnis freie Komponente/Komplex betrug 0.9 (in Abbildung 111 veranschaulicht durch das Verhältnis der roten Quadrate zu den roten Kreisen). Die Lösung wurde mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 350 \text{ nm}$ eine Stunde bestrahlt und dann wurde ein ¹H-NMR-Spektrum innerhalb von 20 min. aufgenommen. Es treten deutliche Unterschiede auf. Das Verhältnis freie Faden/Komplex beträgt jetzt 3.3 (blaue Quadrate zu blauen Kreisen) also das Gleichgewicht ist stark auf die Seite der unkomplexierten Komponenten verschoben. Außerdem kann man eine Zunahme der Acridiniumsignale und die Abnahme der Acridansignale beobachten. Auf Grund der großen Zahl der Protonen ist der aromatische Bereich schwer zu interpretieren, aber sehr deutlich ist die Änderung anhand der Methylsignale der Methoxygruppe (blaue Pfeile) und der N-Methylgruppe (rote Pfeile für Acridinium und grüne für Acridan) festzustellen (Abbildung 111). Nach 24 Stunden wurde das ¹H-NMR-Spektrum noch einmal aufgenommen. Diesmal wurde das Intensitätsverhältnis von 2.2 (grüne Quadrate zu grünen Kreisen) bestimmt, was bedeutet, dass die thermische Rückreaktion nur teilweise im Acetonitril [D₃] erfolgt. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den photochemischen Untersuchungen aller untersuchten Acridane.

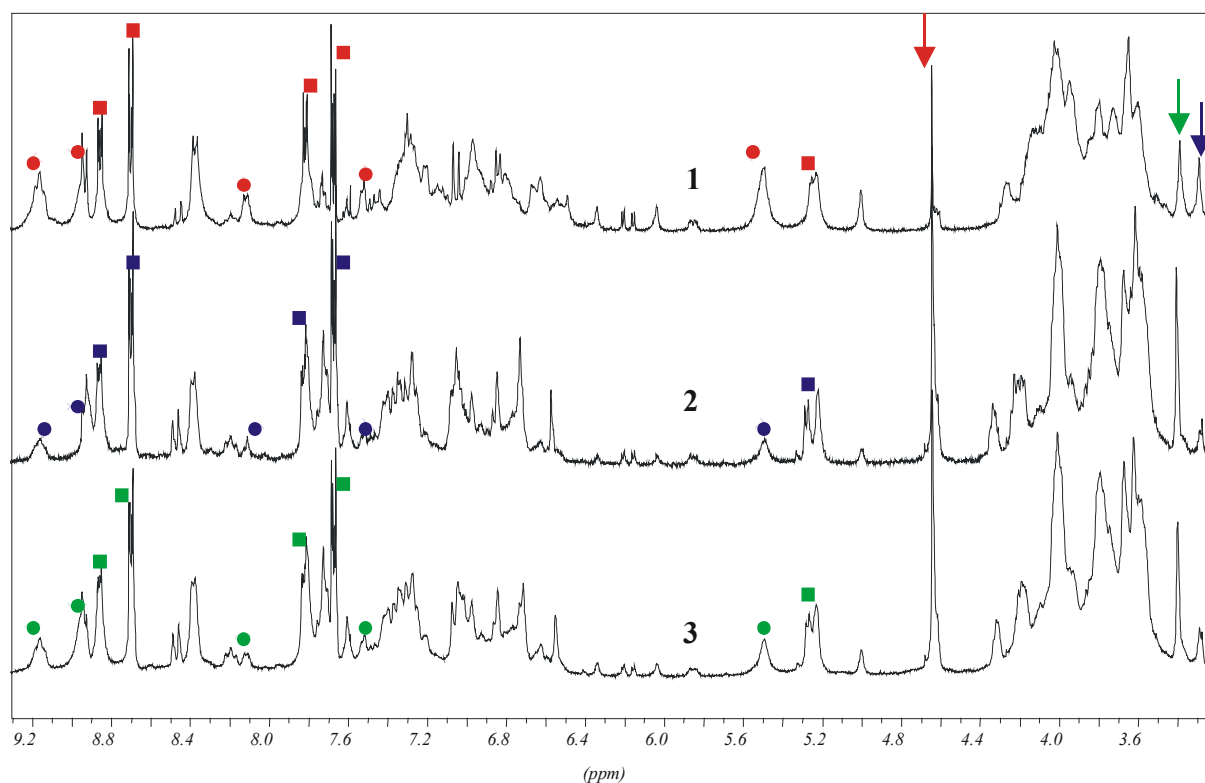


Abbildung 111: ¹H-NMR-Spektren der photochemischen Untersuchungen des Pseudorotaxans **P3** im Acetonitril [D₃], 1: das Pseudorotaxan **P3** vor der Bestrahlung bei 350 nm, 2: das Pseudorotaxan **P3** 20 Min. nach der Bestrahlung, 3: Pseudorotaxan **P3** 24 h nach der Bestrahlung.

Durch diese Experimente wurde gezeigt, dass die Bildung des Pseudorotaxans **P3** durch das Licht gesteuert werden kann. Nach der Bestrahlung ist das Ausfädeln des Fadens vom Ring zu beobachten. Der komplette unkomplexierte Zustand konnte auf Grund der apparativ bedingten Verzögerung zwischen Bestrahlung und Messung des NMR-Spektrometers und der Bestrahlungsapparatur nicht beobachtet werden.

5.7. Zeitaufgelöste Untersuchungen

Die Abklingkinetik bei 450 nm zeigt einen beträchtlichen stationären Anteil. Die Auswertung des dynamischen Anteils nach 1. Ordnung ergab eine Lebensdauer τ im Stundenbereich. Der stationäre Anteil ist auf ein Produkt der Reaktion des 9-Phenylacridiniums mit dem Lösungsmittel n-Propanol zurückzuführen. Es wurde das folgende System (Abbildung 112) im Lösungsgemisch 1-Propanol:Toluol 1:2 bzw. 1:1 untersucht.

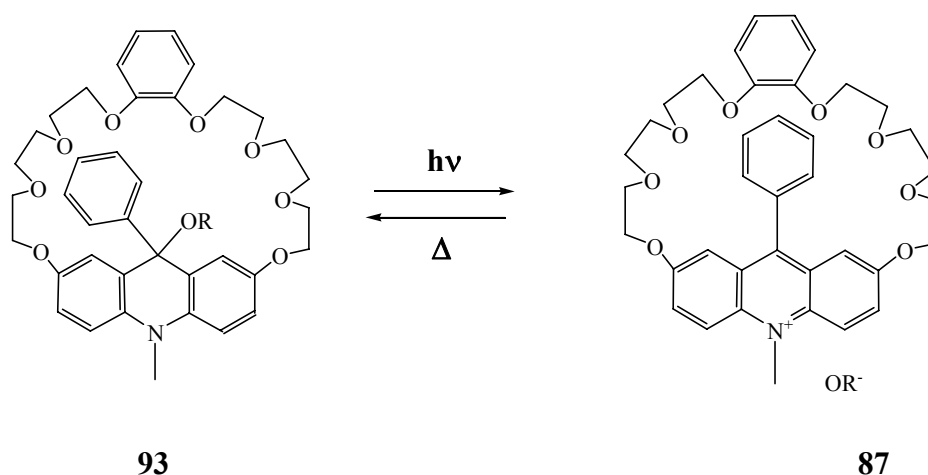


Abbildung 112:

Wie aus der Kurzzeitmessungen zu entnehmen ist, wurde zunächst in beiden Lösungsmittelgemischen einen Anstieg der Absorption nach dem Laserpuls beobachtet. Ein Abfall der Absorption ist auch andeutungsweise zu sehen. Die thermische Reaktion ist jedoch zu langsam, damit sie an diesem Gerät verfolgt werden kann. Es ist jedoch festzustellen, dass im Gemisch 1-Propanol:Toluol 1:1 (Abbildung 114) die Rückreaktion schneller erfolgt als im Gemisch 1-Propanol:Toluol 1:2 (Abbildung 113).

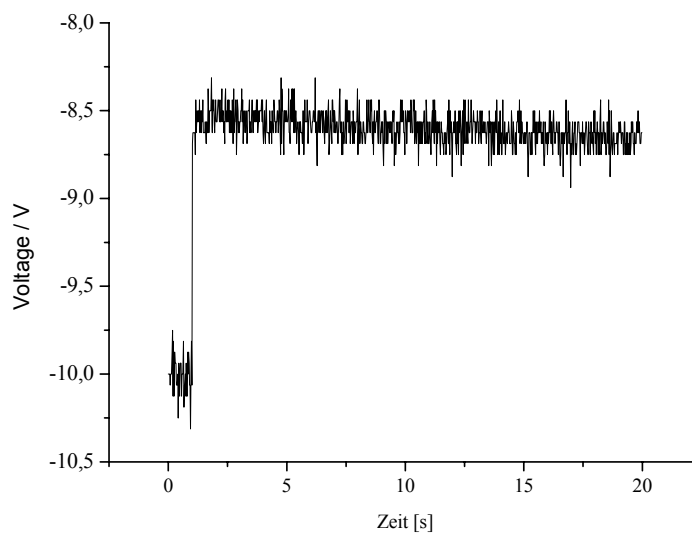


Abbildung 113: Abklingkurve der Absorption bei 450 nm nach Anregung des Acridans **93** in Lösungsmittelgemisch 1-Propanol:Toluol 1:2

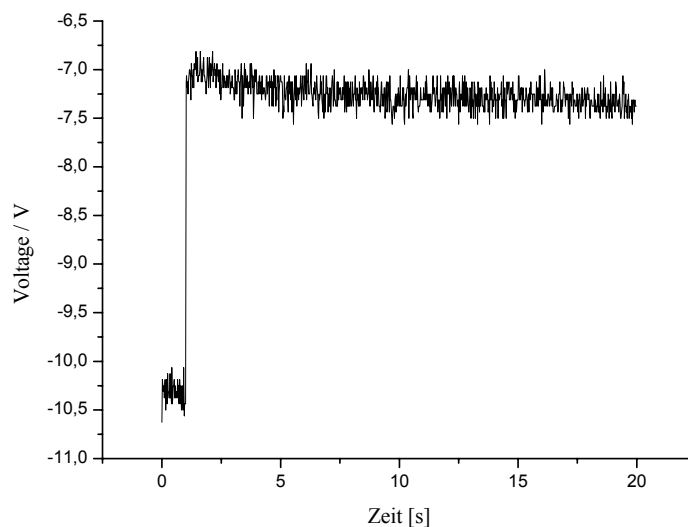


Abbildung 114: Abklingkurve der Absorption bei 450 nm nach Anregung des Acridans **93** in Lösungsmittelgemisch 1-Propanol:Toluol 1:1.

Aus dem angeführten Grund haben wir mittels stationären UV-Vis-Spektrometers die thermische Reaktion verfolgt. Es wurde Acridan **93** in 1-Propanol/Toluol 1:1-Gemisch bei 365 nm bestrahlt und dann bei 450 nm wurde der Abbau der Bande beobachtet. (Abbildung 115). Nach 10000 s ist die Ausgangsextinktion (0.81) bei der Wellenlänge 450 nm erreicht.

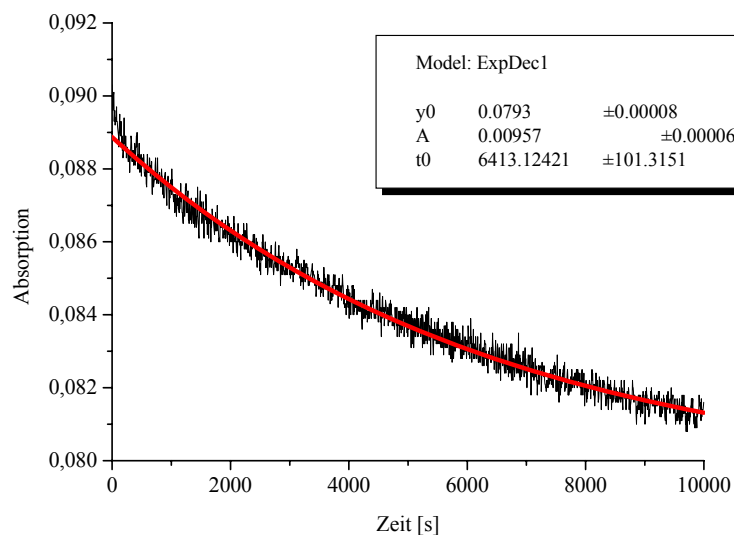


Abbildung 115: Abklingkurve der Absorption bei 450 nm nach Anregung des Acridans **93** in Lösungsmittelgemisch 1-Propanol:Toluol 1:1.

Aus einer Angleichung zur Funktion einer monoexponentiellen Abnahme $y = y_0 + A e^{-x/t}$ ist zu entnehmen, dass der Transient in Abhängigkeit von der Konzentration eine Lebensdauer von 6413 +/-

101 s besitzt. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion beträgt somit $k = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Wie aus diesen Messungen hervorgeht, ist die Stabilität des entstandenen Acridiniumions sehr hoch.

Ein Maß für die Stabilität von Carbokationen ist der pK_{R^+} -Wert, das definitionsgemäß die Gleichgewichtskonstante ihrer Reaktion mit dem Nucleophil Wasser darstellt (Abbildung 116). Der pK_{R^+} -Wert des 10-Methyl-phenylacridiniumions **25** beträgt 11.01.^[173]

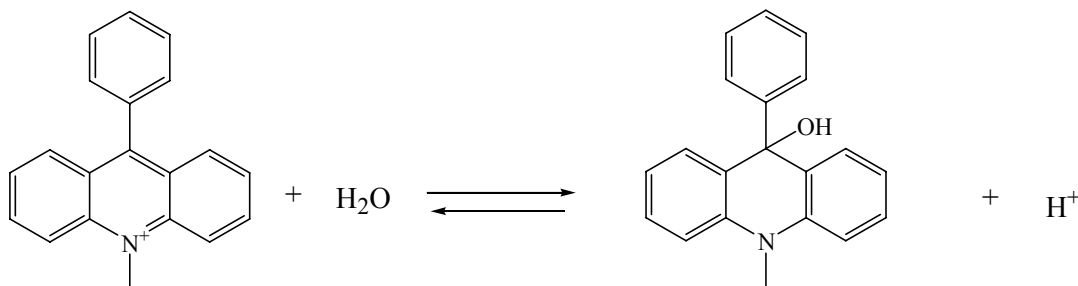


Abbildung 116:

Der pK_{R^+} -Wert des Tropyliumions beträgt dagegen 4.7^[174]. So gilt, dass die stabilen Ionen langsamer mit dem Nucleophil reagieren als die weniger stabil. Daher liegt die Lebensdauer des Tropyliumions im Methanol unter 10 s ^[44].

5.8. Suche nach alternativen Schaltern

Die Photoreaktion des 10-Methyl-9-methoxy-9-phenylacridans **24b** sollte sich prinzipiell ganz gut für eine Photoschaltung in supramolekularen Systemen eignen. Probleme sind allerdings bei der Wahl der Partner für die intermolekularen Wechselwirkungen aufgetreten.

Das 10-Methyl-9-phenylacridinium Salz **25d** ist nicht planar. Die Phenylgruppe in der 9-Position ist nach der Einkristallanalyse um 71° bezüglich der Acridiniumeinheit verdreht (Abbildung 117). Die Verdrehung ist durch den Torsionswinkel zwischen C8-C7-C15-C16 bzw. C6-C7-C15-C20 bestimmt worden.

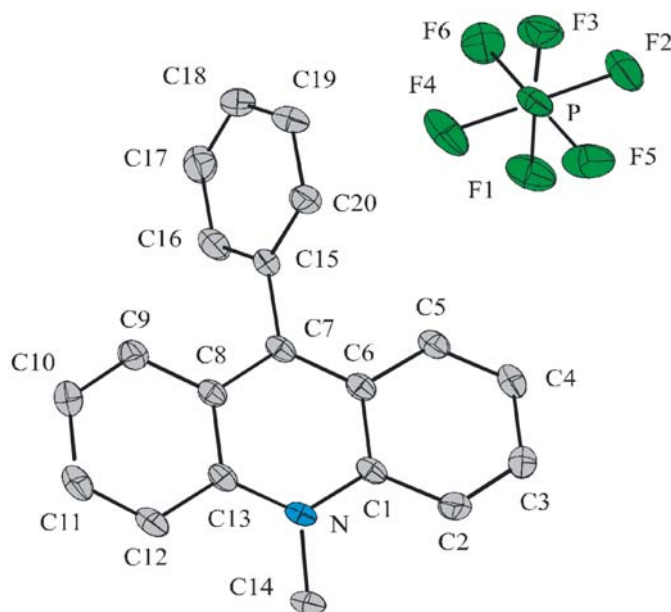
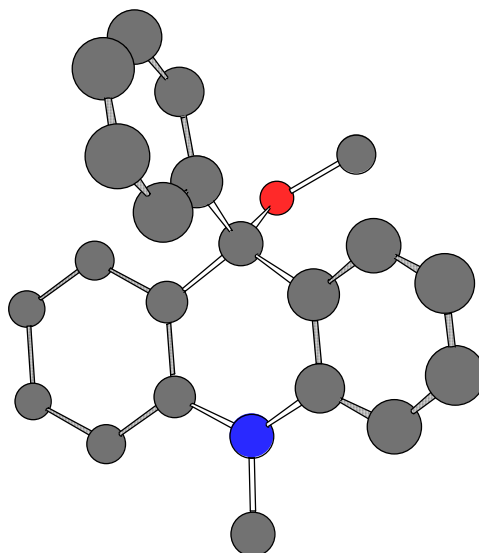


Abbildung 117: Röntgenstrukturanalyse von 9-Phenylacridinium Hexafluorophosphat **25d**.

Eine ähnliche Situation tritt im 10-Methyl-9-methoxy-9-phenylacridan **24b** auf, welches einer Spiroverbindung (Abbildung 118) ähnelt.

Abbildung 118: MM2-Berechnung der Struktur von **24b**.

Die sterische Hinderung beider Derivate kann dazu führen, dass die Wechselwirkung erschwert ist. Die Komplexierungsexperimente haben diese These bestätigt. Die sterische Hinderung war besonders stark ausgeprägt im Fall der Ringe **77** und **78** also mit zwei Acridiniumeinheiten im Makrocylus, die keine Wechselwirkung mit den elektronenreichen Aromaten aufweisen. Die Phenylgruppe kann erheblich die Wechselwirkung in negativer Weise beeinflussen. Aus diesem Grund sollte die Phenylgruppe ersetzt werden. Die geringste sterische Hinderung bewirkt die Methylgruppe. Das sp^3 -hybridisierte C-Atom der Methylgruppe liegt planar zu Acridiniumaromaten. Auf diese Weise sollten Wechselwirkungen zu anderen Aromaten nicht behindert sein. Das 9-10-Dimethylacridinium Salz **116** wurde aus 10-Methylacridin-9-on **39** mit Hilfe einer Grignard-Reaktion dargestellt (Abbildung 119).

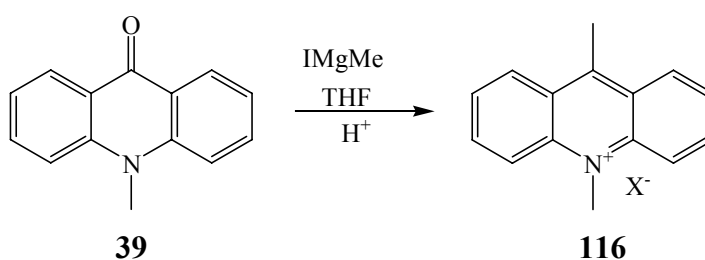


Abbildung 119:

Durch den Angriff der Hydroxylgruppe entsteht zunächst die kinetisch stabile Pseudobase **117**, die innerhalb von einer Stunde in die thermodynamisch stabile Anhydrobase **118** übergeht (Abbildung 120). Die Bildung der Anhydrobase **118** kann mittels UV-Vis-Spektroskopie durch den Aufbau der Bande bei 380 nm verfolgt werden^[173]. Wir gehen davon aus, dass bei allen anderen primären Alkylsubstituenten das gleiche Phänomen auftritt.

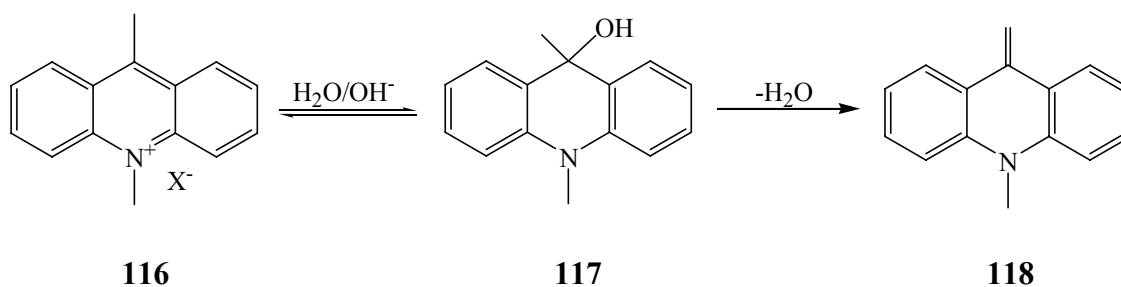


Abbildung 120:

Die Wechselwirkung des Substituenten in 9-Position mit den Wasserstoffatomen an C-1 und C-8 hat direkten Einfluss auf die Stabilität des Acridiniumions. So bewirken die sterisch anspruchsvollen Substituenten wie die Isopropyl- oder die tert.-Butylgruppe eine starke Behinderung nucleophiler Angriffe auf die 9-Position des Acridiniumions. Beispielsweise erfolgt der nucleophile Angriff auf das 9-Isopropylacridiniumion siebzig Mal langsamer als bei primären oder sekundären Resten.^[175]

Eine Alternative für das 9-Phenylacridiniumeinheit **25** wäre ein Derivat mit einem Alkinrest in der 9-Position.

6. Spektren in Abhängigkeit von verschiedenen Ionen

Die Existenz von festen Ionenpaaren in polaren aprotischen Umgebungen^[176] führt zu einem substanziellen elektrostatischen Beitrag des Anions zur Kationenbindung. Eine Abhängigkeit der Kationenbindung vom Gegenion wurde häufig erwähnt^[177-179] aber erst vor kurzem systematisch erforscht^[180-185]. Die Schlussfolgerung, dass die Ladungsdichte des Gegenions die Ladungspolarisation des Kations beeinflusst, war schon längere Zeit anhand von Proteinstudien postuliert worden. Kationen von Ionenpaaren, in denen die Kationen und Anionen nur schwach wechselwirken (dies ist insbesondere bei größeren, ladungsdiffusen Kationen und hoch ladungsdispersiven Anionen der Fall), werden am stärksten gebunden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Beispiele für die Beeinflussung der Ladungsdichte der Acridiniumprotonen in Abhängigkeit von verschiedenen Gegenionen beobachtet. Bei der ¹H-NMR-Spektroskopie fällt eine deutliche Änderung der chemischen Verschiebung der Protonen auf. Besonders betroffen waren dabei stets die Protonen der Methylgruppe am Stickstoffatom und die Protonen in der 4-Position. Bei 10-Methyl-9-phenylacridinium Chlorid **25c** erfahren die Methylprotonen gegenüber der Methylgruppe des 10-Methyl-9-phenylacridinium Hexafluorophosphats **25d** eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 0.43$ ppm und die CH-Signale in der 4-Position und 3-Position auch eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 0.44$ ppm und $\Delta\delta = 0.10$. Die übrigen Protonensignale weisen keine Verschiebung auf.

Eine ähnliche Situation liegt beim Ring **87** vor (Abbildung 121). Mit Chlorid als Gegenion **87a** sind die entsprechenden Signale um 0.4 ppm für die Methylgruppe bzw. 0.65 ppm für die 4-Position im Vergleich zur Verbindung mit Hexafluorophosphat **87b** tieffeldverschoben.

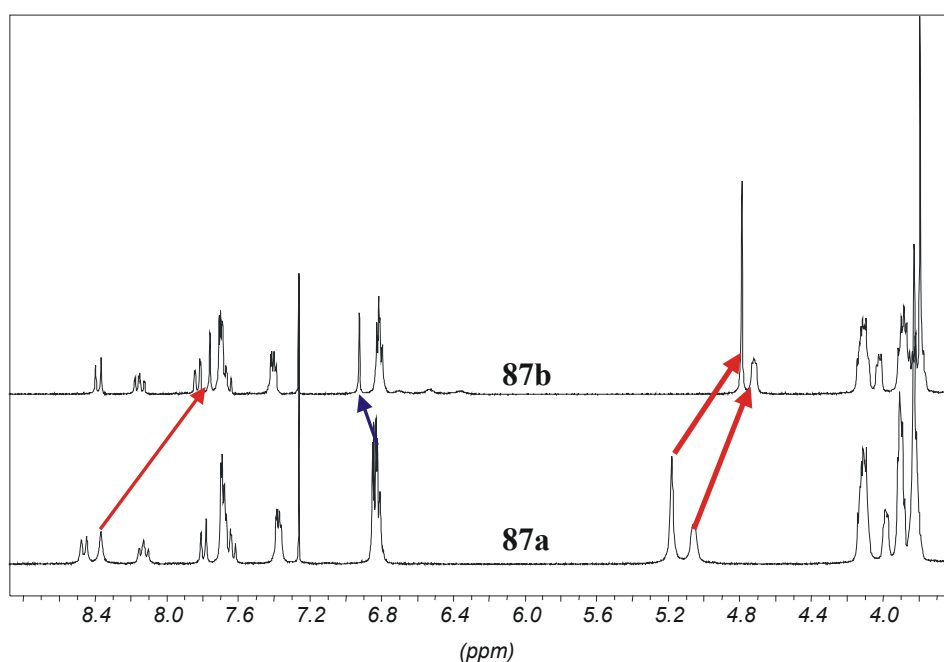


Abbildung 121: ¹H-NMR-Spektrum von Ring **87**: **87a** mit Cl⁻ als Gegenion, **87b** mit PF₆⁻ als Gegenion.

Die entsprechenden Protonen im Faden **49** (Abbildung 122) mit Chlorid als Gegenion **49a** erfahren eine Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta = 0.25$ ppm für die Methylgruppe und 0.40 ppm für die 4-Position im Vergleich zum Faden mit CF_3COO^- als Gegenion **49b**.

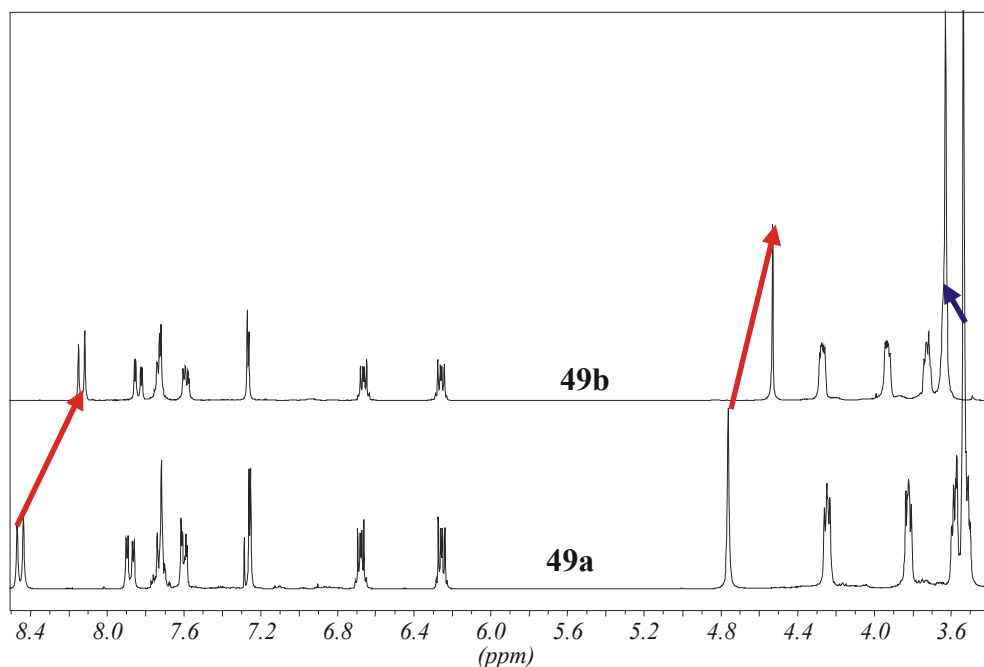


Abbildung 122: ^1H -NMR-Spektren von Acridinium **49**: **49a** mit Chlorid als Gegenion, **49b** Trifluoroacetat als Gegenion.

Weiche Anionen wie PF_6^- oder CF_3COO^- erhöhen die Elektronendichte am Kation, wodurch nahe am Ladungszentrum gelegene Protonen letztendlich eine Hochfeldverschiebung erfahren. Erstaunlicherweise sind nur solche Protonen betroffen, die in der nächsten Umgebung von Stickstoffatom sich befinden. Obwohl man es mit einem delokalisierten π -System zu tun hat, sind die anderen Protonen nicht betroffen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Chlorid sich näher des Acridiniums im Vergleich zu den anderen Anionen befindet.

Dieser Sachverhalt erschwert besonders in der präparativen Photochemie die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren, die nach der Bestrahlung aufgenommen wurden.

Die UV-Vis-Spektren von Acridiniumderivaten mit unterschiedlichen Gegenionen sind identisch. Dagegen unterscheiden sich die Fluoreszenzspektren der beiden Acridinium Salzen **25c** und **25d** (Abbildung 123).

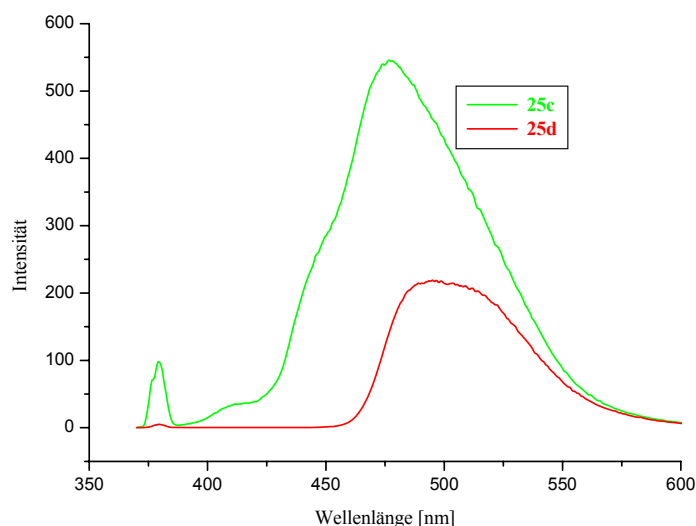


Abbildung 123:

7. Zusammenfassung

Fast alle Ziele der Aufgabenstellung konnten erfolgreich bearbeitet werden. Die präsentierten Ergebnisse können grob in vier Bereiche unterteilt werden:

a) Synthese der photoschaltbaren Acridanmakrocyclen sowie Acridanfäden, **b)** Komplexierungsverhalten der Acridan- bzw. Acridiniumsystemen, **c)** Rotaxansynthesen **d)** Photochemie der Acridane. Für die Lösung vieler wichtiger zukünftiger Frage- und Aufgabenstellung sollten diese Teilbereiche zusammenbetrachtet werden.

a) Synthese

Es wurde eine große Zahl von neuen Makrocyclen sowie von fadenförmigen Systemen mit Acridanen als photoaktiven Einheiten mit einer befriedigenden Ausbeute realisiert. Für den Ringschluss wurden die S_N -Reaktionen ausgewählt. Als Ausgangssubstanzen dienten Dihydroxyacridone **34** und **35**. Es wurden Kronenether mit einer (**74**, **75**, **84**), zwei (**78**, **79**) oder drei (**80**, **81**) Acridoneinheiten synthetisiert. Um die unterschiedlichen Hohlräume und in Folge dessen die unterschiedlichen Möglichkeiten der Wechselwirkung zu erhalten, wurden die Acridonbausteine zentral (**75**, **78**, **79**, **80**, **81**) oder seitlich (**74**, **84**) in die Makrocyclen eingebaut. Die Makrocyclen wurden nach dem Verdünnungsprinzip als [1 + 1] (**74**, **75**, **84**), [2 + 2] (**78**, **79**) sowie [3 + 3] (**80**, **81**) Kondensation hergestellt (Abbildung 124).

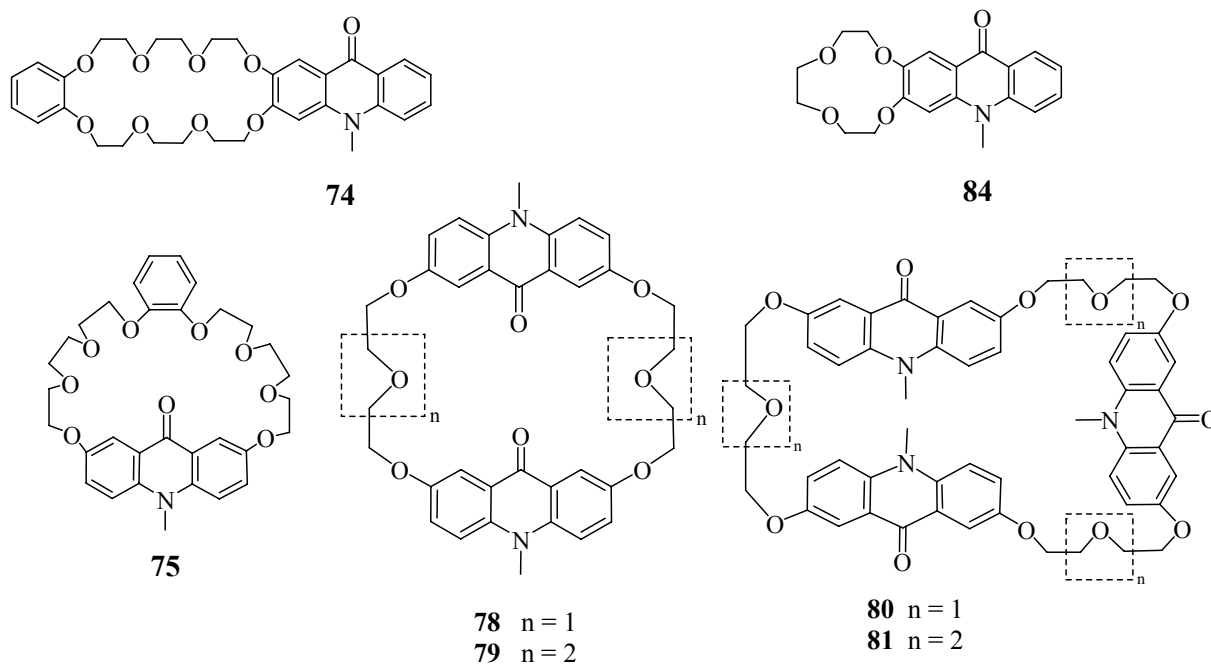


Abbildung 124: Hergestellten Acridonmakrocyclen.

Erst nach dem Ringschluss wurden die Acridonmakrocyclen mit Hilfe der Grignard-Reaktion in die entsprechenden Acridanmakrocyclen überführt.

Bei molekularen Fäden wurden die Spacer entweder an der 2,7-Position mit Hilfe der S_N -Reaktion oder an der 9,10-Position durch Grignard-Reaktion am Acridon geknüpft (Abbildung 125).

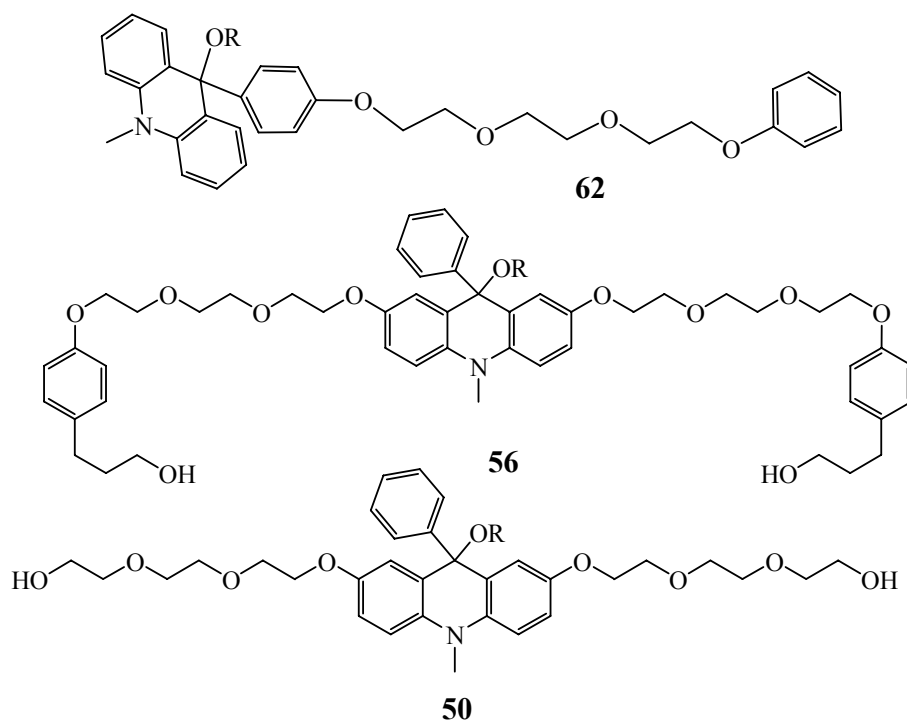


Abbildung 125: Hergestellten molekularen Fäden.

b) Komplexierungsverhalten der Acridan- bzw. Acridiniumsystemen

Es wurden zahlreiche Untersuchungen zur Komplexierung der neuen Makrocyclen sowie Fäden mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Leider zeigten alle Acridiniumfäden **49**, **55** und **61** keine Wechselwirkungen mit den Donormakrocyclen **58** und **59**. Die Wechselwirkungen der Acridanfäden **50**, **56** und **62** mit dem Akzeptorring **57** war nicht interpretierbar.

Nur bei dem Makrocyclus mit der seitlich eingebauten Acridaneinheit **95** konnte eine Wechselwirkung mit dem Faden **97** festgestellt werden. Die Komplexbildungskonstante beträgt $180 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Nitromethan $[\text{D}_3]$, 300 K). Die anderen Makrocyclen weisen, wahrscheinlich auf Grund der sterischen Hinderung der Phenylgruppe in der 9-Position der Acridaneinheit, keine Wechselwirkungen mit den untersuchten molekularen Fäden auf. Es wurden auch Versuche durchgeführt, die Phenylgruppe zu ersetzen. Jedoch wurde keine Alternative gefunden.

c) Rotaxansynthese

Die Synthese eines Einstationsrotaxans mit einer Acridiniumeinheit wurde erfolgreich realisiert. Die Transformation in das entsprechende photoschaltbare Acridan erwies sich als nicht möglich.

d) Photochemie

Aus umfangreichen Untersuchungen resultierte, dass die thermische Rückreaktion durch die Wahl des Lösungsmittels steuerbar ist. Das 10-Methyl-9-methoxy-9-phenylacridan **24b** als photoschaltbare Einheit zeigt diese gewünschte Rückreaktion im 1-Propanol. Die Rückreaktion findet mit dem Lösungsmittel statt. Nach 10 Cyclen der Photoreaktion wurde keine Änderung der Absorption der Acridinium- bzw. Acridanform in UV-Vis-Spektrum beobachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Lebensdauer des Acridiniumions in Makrocyclus **87** im Lösungsmittelgemisch: 1-Propanol:Toluol 1:1 von 1.7 h bestimmt. Somit wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer langlebiger Photoschalter optimiert.

Es wurde ein photoschaltbares Pseudorotaxan **P3** hergestellt (Abbildung 126) und mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie wurde die durch Licht injizierte Aus- und Wiedereinfädelbewegung des Ringes beobachtet.

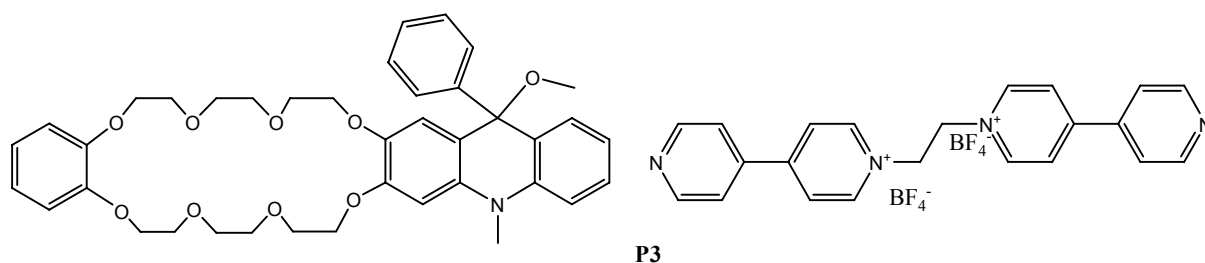


Abbildung 126:

8. Ausblick

Alle Ergebnisse dieser Arbeit können in Kombination als Basis für weitere interessante Aufgabenstellungen bzw. Projekte dienen, die größtenteils zur Grundlagenforschung im Bereich der Supramolekularen Chemie gehören.

Weitere Untersuchungen sind nötig, um einen basisch stabilen Faden für den Rotaxan zu finden. Aus der vorliegenden Arbeit geht es hervor, dass die Bipyridiniumeinheiten für ein Acridanrotaxan nicht geeignet sind. Alternativ können Ammoniumionen für die Komplexierung mit der Makrocyclen der Hohlraumgröße 25C8 dienen. Beispielsweise sind Rotaxane^[186] mit folgender Fadeneinheit (Abbildung 127) bekannt:

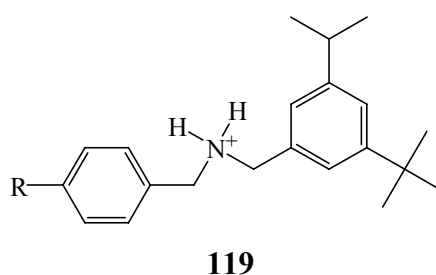


Abbildung 127:

Die durch Stoddart et al. ermittelte Komplexbildungskonstante für das Dibenzylammonium Kation **119** mit dem Makrocyclus **59** in Chloroform [D] beträgt $27000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Ausbeuten bei solchen Rotaxansynthesen lagen mit Isocyanaten als Stoppermoleküle bei 65 %^[187] oder mit Diethylphosphoramidaten bei 86 %^[188]. Für das Acridansystem kann man die Einheit für das Auffädeln des Makrocyclus **68** integrieren.

Ein Vorschlag für ein zwei-Station-Rotaxan ist in der Abbildung 128 dargestellt. Auf dem Faden befinden sich zwei wesentliche Einheiten:

Die Dibenzylammoniumeinheit wird zuerst in der Rotaxansynthese als Akzeptor für die Sauerstoffatome des Ringes **68** fungieren. Nach der erfolgreichen Rotaxansynthese ist sie ein Bestandteil einer Donorstation.

Eine Akzeptorstation soll für den Ring in der Acridanform dienen. Es besteht keine große Auswahl von Akzeptoren, die unter basischen Bedingungen stabil sind. Die Dimethylammoniumeinheit erfüllt diese Bedingung, jedoch bleibt es noch zu klären, ob sie als Station für den Makrocyclus geeignet ist.

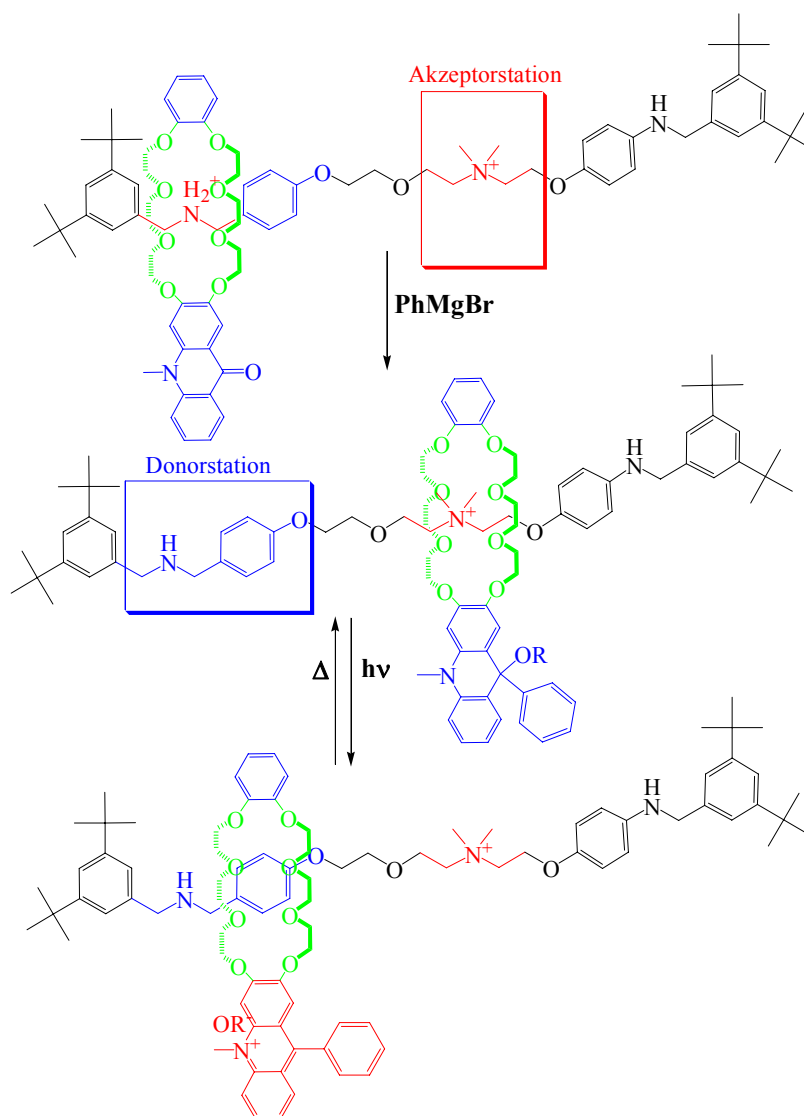


Abbildung 128:

9. Experimenteller Teil

9.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen

Allgemeines: Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt und die betreffenden Apparaturen mittels Heißluftfön ausgeheizt.

Reagenzien und Lösungsmittel:

- Diethylether wurde durch Stehen über KOH vorgetrocknet, bis zur Blaufärbung über Natrium/Benzophenon am Rückfluss gekocht und unter Argon destilliert.
- Tetrahydrofuran wurde durch Stehen über KOH vorgetrocknet, bis zur Blaufärbung über Natrium/Benzophenon am Rückfluss gekocht und unter Argon destilliert.
- Dichlormethan wurde mehrere Stunden über CaH_2 am Rückfluss erhitzt und unter Argon destilliert.
- 1-Propanol wurde über K_2CO_3 24 h aufbewahrt, abfiltriert und destilliert.
- Acetonitril wurde mehrere Stunden über CaH_2 am Rückfluss erhitzt und unter Argon destilliert.
- Methanol wurde über Magnesium am Rückfluss gekocht und unter Argon destilliert.
- Aceton wurde über Phosphorpentaoxid am Rückfluss 2 Stunden gekocht, unter Argon abdestilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt.
- Absolutes Dimethylformamid wurde von *Fa. Aldrich* gekauft.
- DB24C8 wurde von *Fa. Aldrich* bezogen und in dieser Form eingesetzt.

Dünnschichtchromatographie (DC): Es wurden Fertigplatten Kieselgel 60 F_{245} (auf Aluminiumplatte) oder Aluminiumoxid 60 F_{245} neutral der *Fa. E. Merck* verwendet. Folgende Visualisierungsverfahren wurden verwendet:

UV-Lampe, 254 nm, 366 nm;

Iodkammer;

Cer(IV)reagenz (12g Ammoniummolybdat, 0.5 g Cer(IV)sulfat, 250 ml 10 % (v/v) H_2SO_4).

Säulenchromatographie: Für die Säulenchromatographie bei Normaldruck wurde Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 mm (70-230 mesh ASTM), für Flashchromatographie Kieselgel 60, Korngröße 0.04-0.063 mm (230-400 mesh ASTM) der *Fa. E. Merck* verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden zuvor am Rotationsverdampfer abdestilliert.

HPLC:

Shimatzu-HPLC-Anlage mit 2 Pumpen Shimatzu SPD-6A sowie UV-Detektor Diodenarray-Detektor *Shimadzu M10-A*. Alle Säulen wurden mit Vorsäule verwendet. Säulenabmessungen 4.6 x 250 mm

(Innendurchmesser x Länge). Alle Messungen wurden mit der RCP-Säule, Acetonitril/Wasser Gemisch 10/1 und beim Fluss 1 ml/min durchgeführt. Die Peakzuordnung erfolgte anhand der Retentionszeiten.

Schmelzpunkte (Smp.): wurden an einem Mikroheiztisch nach Boetius der *Fa. Rapido*, mit einem Messbereich bis 350°C gemessen. Die Werte sind in Grad Celsius angegeben.

Kernresonanzspektroskopie (-NMR):

Zur Charakterisierung der Substanzen wurden -NMR-Spektren an einem *Bruker DPX 300* bzw. *AMX 300*, *Bruker AV 400* und *Bruker AMX 600* erstellt. Die ^1H -NMR-Spektren wurden hauptsächlich bei 300.13 MHz und die ^{13}C -NMR-Spektren bei 75.5 MHz aufgenommen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden breitbandenkoppelt aufgenommen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan oder die Restprotonen der Lösungsmittel Chloroform [D] ($\delta = 7.26$ ppm), D_2O ($\delta = 4.79$ ppm), Methanol [D_4] ($\delta = 3.31$ ppm), DMSO [D_6] ($\delta = 2.50$ ppm), Acetonitril [D_3] ($\delta = 1.94$ ppm), Nitromethan [D_3] ($\delta = 4.31$ ppm), und für die ^{13}C -Spektroskopie die Signale von Chloroform [D] ($\delta = 77.2$ ppm), Methanol [D_4] ($\delta = 49.0$ ppm), DMSO [D_6] ($\delta = 39.5$ ppm), Acetonitril [D_3] ($\delta = 118.3$ ppm), Nitromethan [D_3] ($\delta = 63.6$ ppm). Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und werden in ppm angegeben. Die Zuordnung der NMR-Spektren geschah unter Verwendung von 2D-Experimenten (H-H-COSY, C-H-COSY). Für die Beschreibungen der jeweiligen Signale werden folgende Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, p = Quintett, sx = Sextett, h = Heptett, m = Multipllett, bs = breites Singulett.

Fluoreszenz Untersuchungen

Mit einem Spektro-Fluorimeter der *Fa. Perkin Elmer* LS 50B wurde die Photoreaktion bei Raumtemperatur statisch gemessen. Dabei wurde kontinuierlich monochromatisches Licht in eine Probe eingestrahlt. Senkrecht zur Anregungsstrahlung wurde die Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts wellenlängenabhängig gemessen. Die verwendeten Fluoreszenzküvetten der *Fa. Hellma* bestanden aus Suprasilquarzglas.

UV-Vis spektroskopische Untersuchungen, Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

Für die Ermittlung von Extinktionskoeffizienten und die Verfolgung stationärer Photolysen wurde ein UV2101PC- bzw. UV-2501PC-Spektrometer der *Fa. Shimadzu* verwendet. In die Vergleichsküvette (der Firma *Hellma*) wurde das jeweilige Lösungsmittel gefüllt. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten erfolgte anhand der Aufnahme von Spektren einer Konzentrationsreihe des Substrates, um zufällige Verdünnungsfehler auszuschließen. Der Anstieg der Geraden des Plots der Extinktionsänderung gegen die Konzentration ergab den Extinktionskoeffizienten. Die optische Dichte der Lösungen lag zwischen 0.1 und 1.5.

Bestrahlungen im analytischen Maßstab (c im Bereich 10^{-5} mol/l) wurden in einem

Küvetenbestrahlungsstand mit einer Quecksilberhochdrucklampe (*Fa. Osram*) durchgeführt. Die Selektion der Bestrahlungswellenlänge erfolgte mit einem Gittermonochromator der *Fa. Oriel*. Bestrahlungen im präparativen Maßstab (c im Bereich 10^{-2} bis 10^{-3} mol/l) wurden an einen Rayonet Photoreaktor RPR 100, bestückt mit RPR-3000 Lampen durchgeführt. Die Lösungen befanden sich in einem Quarzglas. Die Bestrahlungsverläufe während der Photoreaktionen wurden, nach entsprechender Verdünnung, mit Hilfe der UV/Vis- Spektroskopie verfolgt.

Quantenausbeuten der Photoreaktion

Zur Bestimmung der Quantenausbeute der Photoreaktion wurden die Lösungen in einem analytischen Bestrahlungsstand mit einer Quecksilberhochdrucklampe in Verbindung mit Metallinterferenzfilter (*Carl Zeiss Jena, UVIF 365*) und Glasfilter 365 nm (*Carl Zeiss Jena, Typ 727, 2mm Dicke*) unter Rühren bei 365 nm belichtet. Die differentielle Quantenausbeute wurde nach der Tangentenmethode berechnet. Die Quantenausbeute ist als Quotient aus der gebildeten Produktstoffmenge des Acridiniums **76** und der dazu benötigten Anzahl an Lichtquanten Q definiert. Der Term n_Q/t kann durch die Lichtabsorption I_{abs} ersetzt werden. Die Substitution des Stoffumsatzes n_{76} durch die Konzentration c_{76} erfordert die Kenntnis des Reaktionsvolumens V_R .

$$\phi_{76} = \frac{\frac{dn_{76}}{dt}}{\frac{dn_Q}{dt}} = \frac{\frac{dn_{76}}{dt}}{I_{abs.}} = \frac{\frac{dc_{76}}{dt}}{\frac{I_{abs.}}{V_R}} = \frac{\frac{dc_{76}}{dt}}{I_0} \quad (8.)$$

Die Verfolgung der Konzentrationsänderung wurde anhand der UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt. Die Bestimmung der Quantenströme der Quecksilberhochdrucklampe erfolgte durch Eichmessungen eines Aktinometers bei 365 nm dessen Quantenausbeute bekannt und weitgehend konzentrationsunabhängig ist. Es wurde die Änderung der Extinktion des Aktinometers in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit im UV-Vis-Spektrometer vermessen. Als chemisches Aktinometer wurde in diesen Fall 1-(4-Dimethylaminophenyl)cycloheptatrien **120**, welches photochemisch reversibel in das Isomer **121** umgewandelt wird, in Ethanol benutzt.

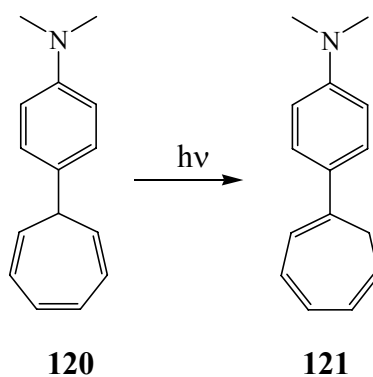


Abbildung 129:

Mit Hilfe folgender Gleichung wurde dann die Quantenstromkonzentration (I_0) für $Q_{365} = 1.02 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ berechnet:

$$I_0 = \frac{Q_{365} \cdot V_R \cdot \frac{dE_{Akt}}{dt}}{(1 - 10^{-E_{Akt}})} \quad (9.)$$

Elementaranalysen (CHN): Die Elementaranalysen wurden mit einem *Leco CHNS 932- Analysator* durchgeführt.

Massenspektroskopie (MS): Die hochaufgelösten EI-Massenspektren (EI-HRMS-Spektren) wurden mit einem Gerät der *Fa. Varian (MAT 711)* bei 70 eV aufgenommen, die hochaufgelösten ESI-Massenspektren (ESI-HRM-Spektren) an einem Finnigan *LTQ FT*-Massenspektrometer, Thermo Electron gemessen.

Infrarotspektroskopie (IR): Die Spektren wurden an einem Bruker IFS 88, Perkin-Elmer FT-IR Spektrum 1000 aufgenommen. Die Angaben der Wellenzahlen erfolgten in cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse:

Die Bestimmung der Kristallstrukturen wurde an einem *IPDS* (Imaging Plate Diffraction Systems) Diffraktometer der *Fa. STOE & Cie* durchgeführt. Die zugehörigen Daten befinden sich im Anhang.

Nomenklatur

Acridin ist als Trivialname (IUPAC Nomenklatur) zugelassen, ebenso wie die irreguläre Bezifferung, die auf Graebe zurückgeht und analog zum Anthracen erfolgt, daneben gab es eine alternative Bezifferung nach Richter.

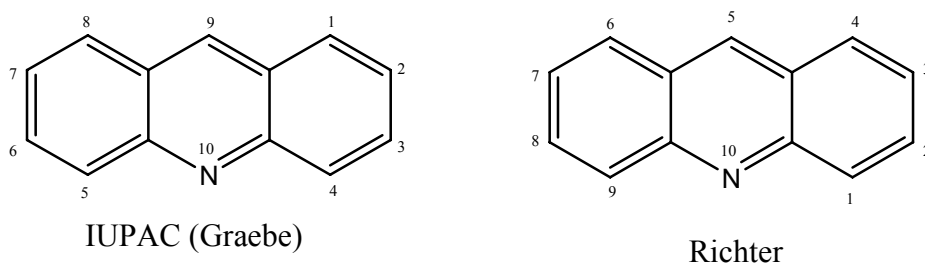


Abbildung 130:

Benzo[b]chinolin, Dinezo[b;e]pyridin oder 10-Aza-anthracen werden auch als Namen verwendet. 9,10-Dihydroacridin wird in der Literatur als Acridan, 9-Oxo-9,10-dihydro-acridin als Acridon oder Acridanon bezeichnet^[189]. In der vorliegenden Arbeit wurde die IUPAC Nomenklatur verwendet.

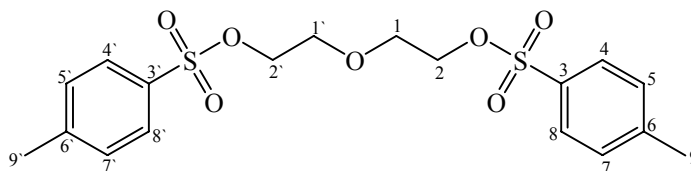
9.2. Spacersynthesen

Allgemeine Methode zur Herstellung von n-Ethylenglykobilbistosylaten

Es wurden 0.25 mol n-Ethylenglykol und 20.8 (0.52 mol, 2.1 eq) NaOH in 300 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf 2 °C gekühlt. Anschließend wurden 95.3 g (0.50 mol, 2 eq) p-Toluolsulfonsäurechlorid so zugegeben, dass die Innentemperatur nicht 5 °C übersteigt. Nach Zugabe wurde noch 2 Stunden bei 5 °C dann noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 300 ml Wasser extrahiert, die wässrige Phase wurde zweimal mit CH_2Cl_2 gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde das Reaktionsgemisch auf 1 l Eiswasser gegossen. Im Fall von Diethylenglykobilbistosylat und Triethylenglykol-bistosylat ist ein weißer Niederschlag ausgefallen. Der Feststoff wurde abgesaugt und aus ca. 400 ml Methanol umkristallisiert. Man erhält einen weißen kristallinen Feststoff.

Bis-[2-(toluol-4-sulfonyloxy)-ethyl]-ether (Diethylenglykobilbistosylat) (77)

Ausbeute: 63.2 g (1.15 mol, 61 %)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.78 (d, $J = 8.67$ Hz, 4H, $\text{H}_{5,5',7,7'}$), 7.34 (d, $J = 8.67$ Hz, 4H, $\text{H}_{4,4',8,8'}$), 4.09 (t, $J = 4.89$ Hz, 4H, $\text{H}_{2,2'}$), 3.61 (t, $J = 4.89$ Hz, 4H, $\text{H}_{1,1'}$), 2.45 (s, 6H, CH_3).

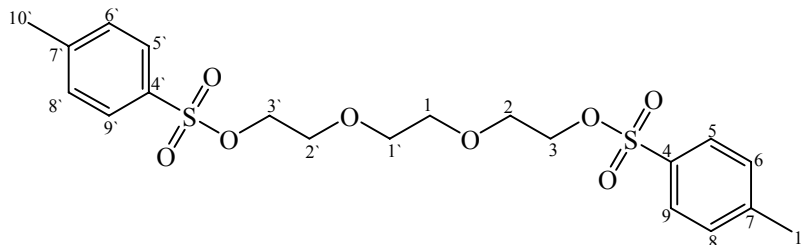
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 144.9 (C_q , $\text{C}_{3,3'}$), 132.8 (C_q , $\text{C}_{6,6'}$), 129.9 (CH, $\text{C}_{4,4',8,8'}$), 127.9 (CH, $\text{C}_{5,5',7,7'}$), 68.9 (CH_2 , $\text{C}_{2,2'}$), 68.7 (CH_2 , $\text{C}_{1,1'}$), 21.6 (CH_3 , $\text{C}_{9,9'}$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}_2$ (414.49 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 52.16 H: 5.35 S: 15.47

gef.: C: 52.33 H: 5.35 S: 15.71

Schmelzpunkt: 75-78 °C

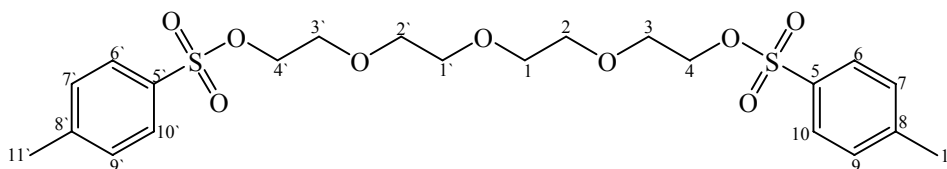
1,2-Bis-[2-(toluol-4-sulfonyloxy)-ethoxy]-ethan (Triethylenglykolbistosylat) (52)**Ausbeute:** 100.9 g (0.22 mol, 88 %)

¹H-NMR (CDCl₃): 7.79 (d, J = 8.67 Hz, 4H, H_{6,6',8,8'}), 7.34 (d, J = 8.67 Hz, 4H, H_{5,5',9,9'}), 4.14 (t, J = 4.53 Hz, 4H, H_{3,3'}), 3.65 (t, J = 4.53 Hz, 4H, H_{2,2'}), 3.53 (s, 4H, H_{1,1'}), 2.45 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 144.9 (C_q, C_{4,4'}), 132.8 (C_q, C_{7,7'}), 129.8 (CH, C_{5,5',9,9'}), 127.9 (CH, C_{6,6',8,8'}), 70.6 (CH₂, C_{3,3'}), 69.2 (CH₂, C_{2,2'}), 68.7 (CH₂, C_{1,1'}), 21.6 (CH₃, C_{10,10'}).

Elementaranalyse:C₂₀H₂₆O₈S₂ (458.54 g·mol⁻¹): ber.: C: 52.39 H: 5.71 S: 13.98

gef.: C: 52.59 H: 5.75 S: 14.09

Schmelzpunkt: 81-82 °C**Bis-{2-[2-(toluol-4-sulfonyloxy)-ethoxy]-ethyl} ether (Tetraethylenglykolbistosylat) (90)****Ausbeute:** 105.5g (0.19 mol, 80 %) eines farblosen Öls

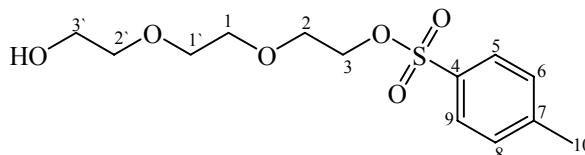
¹H-NMR (CDCl₃): 7.78 (d, J = 8.28 Hz, 4H, H_{7,7',9,9'}), 7.33 (d, J = 8.28 Hz, 4H, H_{6,6',10,10'}), 4.15 (t, J = 4.89 Hz, 4H, H_{4,4'}), 3.67 (t, J = 4.89 Hz, 4H, H_{3,3'}), 3.55 (s, 8H, H_{1,1',2,2'}), 2.43 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 144.9 (C_q, C_{5,5'}), 132.9 (C_q, C_{8,8'}), 129.8 (CH, C_{6,6',10,10'}), 127.9 (CH, C_{7,7',9,9'}), 70.6 (CH₂, C_{4,4'}), 70.4 (CH₂, C_{3,3'}), 69.3, 68.6 (CH₂, C_{1,1',2,2'}), 21.6 (CH₃, C_{11,11'}).

Elementaranalyse:

$C_{22}H_{30}O_9S_2$ (502.59 g·mol⁻¹): ber.: C: 52.57 H: 6.02 S: 12.76

gef.: C: 52.97 H: 6.20 S: 12.32

Toluol-4-sulfonsäure-2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethylester (45)

Es wurde 6.00 g (0.150 mol, 1.5 eq) Natriumhydroxid in 60 ml Wasser gelöst. Zu der Lösung wurde 75.10 g (0.500 mol, 5 eq) Triethylenelykol in 60 ml THF gegeben. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt. Dann wurde 19.10 g (0.100 mol) p-Toluolsulfonylchlorid in 60 ml THF gelöst und innerhalb von 2 h unter Rühren zu dem Gemisch getropft. Es wurde weitere 2 h bei 0° C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in 250 ml Eiswasser gegossen. Dann wurde 3-mal mit je 200 ml Dichlormethan gewaschen. Die organischen Phasen wurden abgetrennt und vereinigt, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. MgSO₄ wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 27.2 g eines farblosen Öls. Um das bei der Reaktion ebenfalls entstehende Triethylenelykolbistosylat von dem monotosylierten Produkt abzutrennen, wurde das Öl mit 40 ml Methanol aufgenommen und über Nacht im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Das Triethylenglykolbistosylat fiel als weißer Feststoff aus und konnte abfiltriert werden. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt bis kein Feststoff mehr ausfiel. Man erhält 19.7 g (0.06 mol, 64.7 %) farblosen Öls.

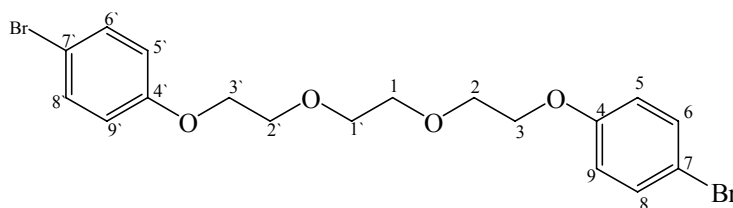
¹H-NMR (CDCl₃): 7.80 (d, J = 8.28 Hz, 2H, H_{6,8}), 7.35 (d, J = 7.89 Hz, 2H, H_{5,9}), 4.17 (t, J = 4.53 Hz, 2H, H₃), 3.70 (m, 4H, H_{2,2'}), 3.69 (s, 4H, H_{1,1'}), 3.57 (m, 2H, H₃), 2.45 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 144.9 (C_q, C₄), 132.9 (C_q, C₇), 129.8 (CH, C_{5,9}), 127.9 (CH, C_{6,8}), 72.4 (CH₂, C₂), 70.6 (CH₂, C_{2'}), 70.1 (CH₂, C₃), 69.2, 68.5 (CH₂, C_{1,1'}), 61.5 (CH₂, C_{3'}), 21.6 (CH₃, C₁₀).

Elementaranalyse:

$C_{13}H_{20}O_6S$ (304.35 g·mol⁻¹): ber.: C: 51.30 H: 6.62 S: 10.53

gef.: C: 51.18 H: 6.73 S: 10.48

1,2-Bis[β,β' -(p-bromophenoxy)ethoxy]ethan (60)

13.4 g (71.6 mmol, 1 eq) Triethylenglykolschlorid wurden zusammen mit 25 g (144.5 mmol, 2 eq) 4-Bromphenol und 8.2 g (146 mmol, 2 eq) Kaliumhydroxid in 140 ml n-Butanol gelöst und unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel eingeeengt. Der Rückstand wurde mit 300 ml Dichlormethan aufgenommen mit 300 ml Wasser extrahiert und mit HCl neutralisiert. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit jeweils 300 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der weiße Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Man bekommt 32.08 g (0.069 mol, 48 %) kristallinen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.36 (d, $J = 9.03$ Hz, 4H, $\text{H}_{6,6',8,8'}$), 6.89 (d, $J = 9.03$ Hz, 4H, $\text{H}_{5,5',9,9'}$), 4.08 (t, $J = 4.53$ Hz, 4H, $\text{H}_{3,3'}$), 3.84 (t, $J = 4.53$ Hz, 4H, $\text{H}_{2,2'}$), 3.73 (s, 4H, $\text{H}_{1,1'}$).

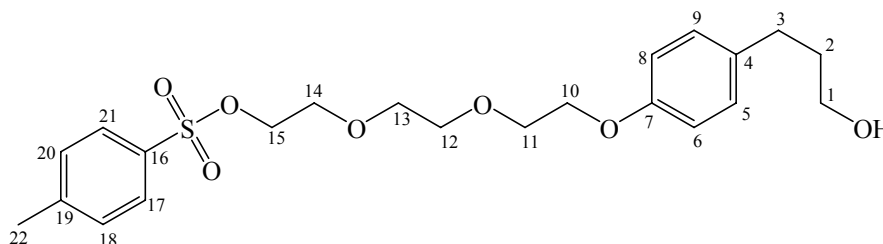
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 157.9 (C_q , $\text{C}_{4,4'}$), 132.2 (CH , $\text{C}_{6,6',8,8'}$), 116.4 (CH , $\text{C}_{5,5',9,9'}$), 113.0 (C_q , $\text{C}_{7,7'}$), 70.9 (CH_2 , $\text{C}_{1,1'}$), 69.7 (CH_2 , $\text{C}_{2,2'}$), 67.6 (CH_2 , $\text{C}_{3,3'}$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_4$ ($460.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 46.98 H: 4.38 Br: 34.73

gef.: C: 46.52 H: 4.33 Br: 34.67

Schmelzpunkt: 74-78 °C

3-(4-ethoxy-2-ethoxy-2-ethoxy-2-p-toluolsulfonsäureester)phenyl-propan-1-ol (53)

2 g (13.19 mmol) 4-(3-Hydroxy-propyl)-phenol **51** wurde mit 0.88 g (39.4 mmol, 3 eq) Natriumethoxid in 150 ml abs. Acetonitril unter Rückfluss eine halbe Stunde gekocht. Danach wurden 12 g (26.28 mmol, 2 eq) Triethylglykolbistosylat **52** zugegeben und weitere 18 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 200 ml Wasser extrahiert und mit HCl neutralisiert. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 200 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Essigsäureethylester/Cyclohexan 3/2 R_f = 0.32, HPLC: R_t = 3.01 min.). Man bekommt 2.25 g (5.14 mmol, 39 %) eines farblosen Öls.

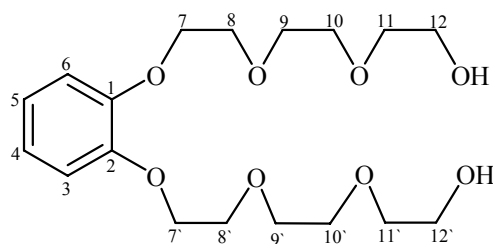
¹H-NMR (CDCl₃): 7.79 (d, J = 8.64 Hz, 2H, H_{18,20}), 7.33 (d, J = 8.64 Hz, 2H, H_{17,21}), 7.10 (d, J = 8.67 Hz, 2H, H_{6,8}), 6.83 (d, J = 8.67 Hz, 2H, H_{5,9}), 4.15 (t, J = 4.53 Hz, 2H, H₁), 4.08 (t, J = 4.53 Hz, 2H, H₁₅), 3.80 (t, J = 4.89 Hz, 2H, H₁₀), 3.64 (m, 8H, H_{11,12,13,14}), 2.64 (t, J = 7.53 Hz, 2H, H₃), 2.43 (s, 3H, CH₃), 1.84 (p, J = 7.53 Hz, 2H, H₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): 156.9 (C_q, C₇), 144.9 (C_q, C₁₆), 134.1 (C_q, C₄), 132.9 (C_q, C₁₉), 129.8 (CH, C_{17,21}), 129.3 (CH, C_{6,8}), 127.9 (CH, C_{18,20}), 114.5 (CH, C_{5,9}), 70.8 (CH₂, C₁₂), 70.6 (CH₂, C₁₅), 69.8 (CH₂, C₁₁), 69.2 (CH₂, C₁₄), 68.7 (CH₂, C₁₃), 67.4 (CH₂, C₁₀), 62.1 (CH₂, C₁), 34.4 (CH₂, C₂), 31.1 (CH₂, C₃), 21.6 (CH₃, C₂₂).

Elementaranalyse:

C₂₂H₃₀O₇S (438.53 g·mol⁻¹): ber.: C: 60.25 H: 6.90 S: 7.31

gef.: C: 60.51 H: 7.00 S: 5.97

1,2-Bis-{2-[2-(2-Hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}benzol (64)

Zu einer Lösung aus 3.1 g (28 mmol, 1 eq) Benzol-1,2-diol und 17 g (56 mmol, 2 eq) des monotosylierten Triethylenglykols **45** in 300 ml abs. Aceton wurden 10.11 g (56 mmol, 2 eq) Kaliumcarbonat gegeben. Dieses Gemisch wurde 30 h unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe der Base färbte sich das Reaktionsgemisch von farblos über grün nach braun. Nach der Reaktionszeit wurde Aceton vollständig abrotiert und der Rückstand mit 150 ml Dichlormethan und mit 150 ml Wasser aufgenommen. Die Phasen wurden mit HCl neutralisiert und die wässrige Phase zweimal mit 150 ml Dichlormethan gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Das entstandene Gemisch wurde Säulenchromatographisch (SiO_2 , Essigester/Methanol: 8/2, $R_f = 0.26$, HPLC: $R_t = 3.2$ min.) gereinigt. Nach der Reinigung konnte man 8.33 g (81.2 %) eines farblosen Öls isoliert werden.

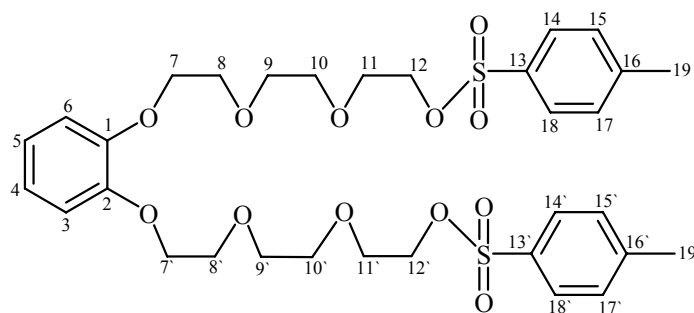
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.92 (s, 4H, $\text{H}_{3,4,5,6}$), 4.18 (t, $J = 4.53$ Hz, 4H, $\text{H}_{7,7'}$), 3.89 (t, $J = 4.53$ Hz, 4H, $\text{H}_{8,8'}$), 3.71 (m, 8H, $\text{H}_{9,9',10,10'}$), 3.68 (m, 4H, $\text{H}_{11,11'}$), 3.61 (t, $J = 4.14$ Hz, 4H, $\text{H}_{12,12'}$), 3.04 (bs, 2H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 148.9 (C_q , $\text{C}_{1,2}$), 121.7 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 114.8 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 72.7 (CH_2 , $\text{C}_{12,12'}$), 70.8 (CH_2 , $\text{C}_{10,10'}$), 70.4 (CH_2 , $\text{C}_{11,11'}$), 69.7 (CH_2 , $\text{C}_{8,8'}$), 68.7 (CH_2 , $\text{C}_{7,7'}$), 61.7 (CH_2 , $\text{C}_{9,9'}$).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_8$ (374.43 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 57.74 H: 8.07

gef.: C: 57.39 H: 8.13

1,2-Bis-{2-[2-(2-Tosyloxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}benzol (65)

Es wurden 6.4 g (0.17 mol, 1 eq) des 2-[2-[2-(2-[2-(2-Hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy)-ethoxy] phenoxy]-ethoxy]-ethanol **64** in 150 ml Dichlormethan vorgelegt. Zu diesem Gemisch wurde 6.7 g (0.85 mol, 5 eq) Pyridin hinzugegeben und auf 0 °C gekühlt. Es wurden 13.0 g (0.68 mol, 4 eq) p-Toluolsulfonylchlorid nach und nach hinzugegeben. Dieses Gemisch rührte 24 h bei Raumtemperatur. Es wurde mit 200 ml Wasser extrahiert, die wässrige Phase mit 200 ml Dichlormethan gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. 17.29 g von Rohprodukt wurden über Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Ethylacetat/n-Hexan: 7/3, R_f = 0.22, HPLC: R_t = 3.4 min.). Es wurden 6.3 g (54.3 %) eines leicht braunen Öls isoliert.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.78 (d, J = 8.28 Hz, 4H, H_{15,15',17,17'}), 7.32 (d, J = 7.89 Hz, 4H, H_{14,14',18,18'}), 6.91 (s, 4H, H_{3,4,5,6}), 4.15 (m, 8H, H_{7,7',12,12'}), 3.85 (m, 8H, H_{8,8',11,11'}), 3.68 (m, 8H, H_{9,9',10,10'}), 2.43 (s, 6H, H_{19,19'}).

¹³C-NMR (CDCl₃): 148.9 (C_q, C_{1,2}), 144.8 (C_q, C_{13,13'}), 132.9 (C_q, C_{16,16'}), 129.8 (CH, C_{14,14',18,18'}), 128.0 (CH, C_{15,15',17,17'}), 121.7 (CH, C_{4,5}), 114.8 (CH, C_{3,6}), 70.8 (CH₂, C_{12,12'}), 70.7 (CH₂, C_{10,10'}), 69.8 (CH₂, C_{11,11'}), 69.3 (CH₂, C_{8,8'}), 68.8 (CH₂, C_{7,7'}), 62.2 (CH₂, C_{9,9'}), 21.6 (CH₃, C_{19,19'}).

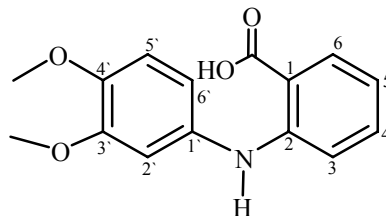
Elementaranalyse:

C₃₂H₄₂S₂O₁₂ (682.80 g·mol⁻¹): ber.: C: 56.29 H: 6.20 S: 9.39

gef.: C: 56.47 H: 6.50 S: 9.17

9.3. Synthesen der Acridonbausteinen

N-(3',4'-Dimethoxy-phenyl)-anthranilsäure (**34**)



Es wurden 2.6 g (17.0 mmol, 1.3 eq) 3,4-Dimethoxyanilin **30** und 2.6 g (13.0 mmol, 1 eq) 2-Brombenzoesäure **32** mit 2.5 g (18.1 mmol, 1.4 eq) getrockneten Kaliumcarbonat und 0.1 g Kupfer Bronze in 10 ml absoluten Amylalkohol vorgelegt. Dieses Gemisch wurde 2 h unter Rückfluss gekocht. Der Amylalkohol wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml Wasser aufgenommen und über Celite® filtriert, die Celite® wurden mit 500 ml Wasser gewaschen. Es wurde angesäuert auf pH = 2 und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach Umkristallisieren aus Chloroform ergaben sich 2.96 g (80.2 %) eines gelben kristallinen Feststoffes (HPLC: R_t = 2.2 min).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 9.16 (bs, 1H, NH), 8.02 (d, J = 8.28 Hz, 1H, H_6), 7.30 (t, J = 8.64 Hz, 1H, H_4), 7.00 (d, J = 8.64 Hz, 1H, H_3), 6.80-6.90 (m, 3H, $\text{H}_{2',5',6'}$), 6.71 (t, J = 8.28 Hz, 1H, H_5), 3.88 (s, 3H, CH_3), 3.91 (s, 3H, CH_3).

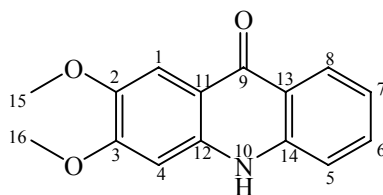
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 173.3 (C_q , C=O), 150.3 (C_q , C_1), 149.6 (C_q , $\text{C}_{3'}$), 146.5 (C_q , $\text{C}_{4'}$), 135.3 (CH, C_4), 133.2 (C_q , C_2), 132.5 (CH, C_6), 117.0, 111.7, 109.1 (CH, $\text{C}_{2',5',6'}$), 116.4 (CH, C_5), 113.7 (C_q , C_3), 109.4 (C_q , $\text{C}_{1'}$), 56.0 (O- CH_3), 56.1 (O- CH_3).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (273.03 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 65.93 H: 5.53 N: 5.13

gef.: C: 66.19 H: 5.63 N: 5.37

Schmelzpunkt: 180-182°C

2,3-Dimethoxy-10H-acridin-9-on (36)

1.5 g (5.49 mmol) N-(3',4'-Dimethoxy-phenyl)-anthranilsäure **34** wurde mit 10 g Polyphosphorsäure 2 h auf ca. 110 °C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 300 ml Eiswasser gegeben und aufgekocht. Es fiel ein gelber Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert, auf der Tonkachel getrocknet, und aus 300 ml Methanol umkristallisiert. Nach längerem Stehen ist 1.17 g (4.5 mmol, 83.5 %) **36** als gelber Feststoff ausgefallen.

HPLC:

R_t = 2.8 min für 1,2-Dimethoxy-10H-acridin-9-on **38**

R_t = 3.5 min für 2,3-Dimethoxy-10H-acridin-9-on **36**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 8.34 (dxd, J = 8.28 Hz, J = 1.10 Hz, 1H, H_8), 7.73 (s, 1H, H_1), 7.92 (txd, J = 8.28 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H_6), 7.50 (d, J = 8.28 Hz, 1H, H_5), 7.28 (txd, J = 8.28 Hz, J = 1.1 Hz, 1H, H_7), 6.97 (s, 1H, H_4), 4.00 (s, 3H, H_{15}), 3.94 (s, 3H, H_{16}).

(DMSO-d_6): 11.63 (s, 1H, NH), 8.20 (d, J = 8.28 Hz, 1H, H_8), 7.66 (t, J = 7.14 Hz, 1H, H_6), 7.57 (s, 1H, H_1), 7.49 (d, J = 8.28 Hz, 1H, H_5), 7.22 (t, J = 7.14 Hz, 1H, H_7), 6.96 (s, 1H, H_4), 3.92 (s, 3H, H_{15}), 3.86 (s, 3H, H_{16}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6): 173.2 (C_q , C_9), 152.7 (C_q , C_3), 143.4 (C_q , C_2), 138.5 (CH, C_6), 135.3 (C_q , C_{14}), 130.6 (C_q , C_{11}), 123.9 (C_q , C_{13}), 118.8 (CH, C_8), 118.1 (C_q , C_{12}), 115.2 (CH, C_7), 112.2 (CH, C_5), 103.2 (CH, C_1), 96.4 (CH, C_4), 53.9 (CH_3 , C_{15}), 53.7 (CH_3 , C_{16}).

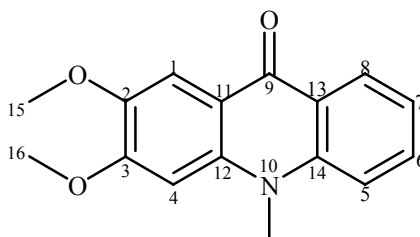
Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (255.28 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_7\text{P}$ (353.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

ber.: C: 51.00 H: 4.56 N: 3.96 P: 8.77

gef.: C: 50.91 H: 4.29 N: 3.92 P: 8.64

Schmelzpunkt: 274-285 °C

2,3-Dimethoxy-10-methyl-acridin-9-on (39)

0.8 g (3.13 mmol, 1 eq) 2,3-Dimethoxy-10-H-acridin-9-on **36** wurde mit 9.22 g (12.5 mmol, 3 eq) Tetraethylammonium Hydroxid (20 % Lösung in Wasser) in 150 ml Acetonitril vorgelegt. Es wurde so lange gerührt bis die Lösung vollständig klar war. Man tropfte 1.77 g (0.78 ml, 12.5 mmol, 3 eq) Methyljodid hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mit der HPLC kontrolliert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Chloroform aufgenommen und mit 200 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit 200 ml Chloroform gewaschen. Die vereinigten Chloroformphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Cyclohexan erhält man 0.62 g (2.3 mmol, 74 %) eines gelben Feststoffes. (DC: SiO₂, 100 % Essigester, R_f = 0.64, HPLC: R_t = 4.5 min.).

¹H-NMR (CDCl₃): 8.58 (dxd, J = 7.92 Hz, J = 1.53 Hz, 1H, H₈), 7.96 (s, 1H, H₁), 7.70 (txd, J = 8.67 Hz, J = 1.53 Hz, 1H, H₆), 7.52 (d, J = 8.67 Hz, 1H, H₅), 7.29 (t, J = 7.92 Hz, 1H, H₇), 6.87 (s, 1H, H₄), 4.07 (s, 3H, H₁₅), 4.02 (s, 3H, H₁₆), 3.91 (s, 3H, N-CH₃).

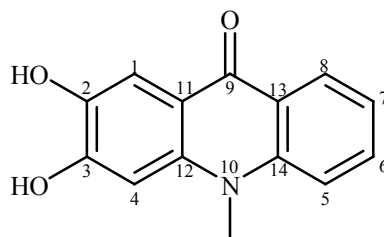
¹³C-NMR (CDCl₃): 176.5 (C_q, C₉), 154.8 (C_q, C₃), 142.1 (C_q, C₂), 133.0 (CH, C₆), 132.5 (C_q, C₁₄), 127.6 (CH, C₈), 122.1 (C_q, C₁₂), 121.1 (C_q, C_{13,11}), 116.4 (CH, C₇), 114.6 (CH, C₅), 107.0 (CH, C₁), 96.6 (CH, C₄), 56.2 (CH₃, C_{15,16}), 33.9 (CH₃, N-CH₃).

Elementaranalyse:

C₁₆H₁₅NO₃ (269.10 g·mol⁻¹): ber.: C: 71.36 H: 5.61 N: 5.20

gef.: C: 71.27 H: 5.99 N: 5.14

Schmelzpunkt: 192-195 °C

2,3-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on (41)

Es wurde 1 g (3.70 mmol) 2,3-Dimethoxy-10-methyl-acridin-9-on **39** mit 20 ml 48 % Bromwasserstoffsäure 20 h unter Rückfluss gekocht. Die Reaktion wurde Dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wurde Bromwasserstoffsäure destilativ abgetrennt (18 Torr und 100 C°). Der Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert. Es wurde 0.80 g (3.4 mmol, 90 %) einen roten Feststoff isoliert. (HPLC: $R_t = 3.5$ min, DC: SiO_2 , Essigester 100 % $R_f = 0.1$).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 8.54 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz, H_8), 8.18 (txd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_6), 8.07 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H_5), 7.79 (s, 1H, H_1), 7.81 (txd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_7), 7.44 (s, 1H, H_4), 4.07 (s, 3H, N- CH_3).

(CDCl_3): 9.08 (s, 2H, OH), 8.65 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H_8), 8.27 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H_5), 8.14 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H_6), 7.92 (s, 1H, H_1), 7.65 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H_7), 7.50 (s, 1H, H_4), 4.39 (s, 3H, N- CH_3).

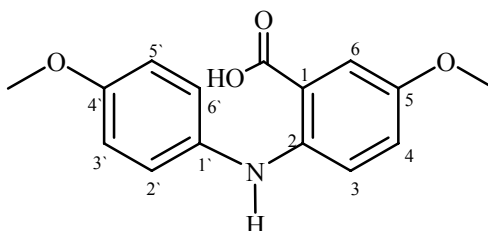
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): 158.2 (C_q , C_9), 147.2 (C_q , C_3), 141.3 (C_q , C_2), 139.9 (CH, C_6), 134.6 (C_q , C_{14}), 124.39 (CH, C_8), 124.1 (C_q , C_{12}), 118.2 (C_q , $\text{C}_{11,13}$), 112.6 (CH, C_5), 104.9 (CH, C_7), 100.3 (CH, C_1), 84.9 (CH, C_4), 35.5 (N- CH_3).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (259.25 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 64.86 H: 5.05 N: 5.40

gef.: C: 64.87 H: 4.48 N: 5.62

Schmelzpunkt: 295-298 °C

5-MethoxyN(4'-methoxyphenyl)anthranilsäure (35)

Die Apparatur, bestehend aus einem 50 ml 2-Halskolben mit Magnetrührer, getrockneten 1.7 g (12.3 mmol, 1.4 eq) Kaliumcarbonat und Rückflusskühler, wurde unter Argon ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wird 1.5 g (12.2 mmol, 1.4 eq) *p*-Anisidin **31**, 2.0 g (8.7 mmol, 1 eq) 2-Brom-5-methoxybenzoesäure **33** und 0.1 g Kupfer Bronze in 10 ml abs. *n*-Pentanol gelöst und 3 h unter Rückfluss gekocht. Die Lösung verfärbt sich dabei von gelb nach rot. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in ca. 200 ml Wasser gelöst. Nun wird über Celite® filtriert. Celite® wurden mit 500 ml Wasser gewaschen und das Filtrat mit konzentrierter HCl auf pH = 6 angesäuert. Es beginnt ein moosgrüner Niederschlag auszufallen. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag abgesaugt und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus 40 ml CHCl₃ erhält man 1.7 g (6.2 mmol, 71 %) von grünen Kristallen.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.49 (s, 1H, H₆), 7.14 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{3',5'}), 6.98 (s, 2H, H_{3,4}), 6.90 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{2',6'}), 3.82 (s, 3H, -O-CH₃), 3.79 (s, 3H, -O-CH₃).

(DMSO-d₆): 7.37 (s, 1H, H₆), 7.12 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H_{3',5'}), 6.98 (s, 2H, H_{3,4}), 6.92 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{2',6'}), 3.74 (s, 3H, -O-CH₃), 3.70 (s, 3H, -O-CH₃).

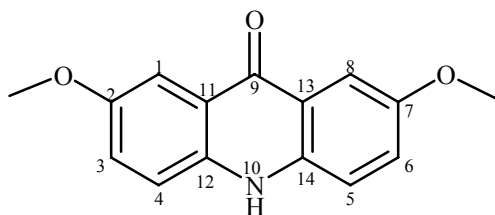
¹³C-NMR (CDCl₃): 173.1 (C_q, C₉), 156.5 (C_q, C₅), 150.5 (C_q, C_{4'}), 145.1 (C_q, C₂), 133.9 (C_q, C_{1'}), 125.5 (CH, C_{3',5'}), 124.5 (CH, C₄), 115.8 (CH, C₃), 114.7 (CH, C_{2',6'}), 113.8 (CH, C₆), 109.7 (C_q, C₁), 55.8 (-O-CH₃), 55.5 (-O-CH₃).

Elementaranalyse:

C₁₅H₁₅NO₄ (273.03 g·mol⁻¹): ber.: C: 65.92 H: 5.53 N: 5.13

gef.: C: 65.74 H: 5.44 N: 5.10

Schmelzpunkt: 174-176 °C

2,7-Dimethoxy-10-H-acridin-9-on (37)

In einen 50 ml Einhalskolben mit Rückflusskühler wurden 10 g Polyphosphorsäure und 1.7 g (7.2 mmol) 5-methoxyN(2'-methoxyphenyl)anthranilsäure **35** gegeben. Die Lösung wurde 3 h bei 110 °C erhitzt. Danach wurde die noch heiße Mischung auf ca. 400 ml Eiswasser gegossen und aufgeköcht. Es fiel ein gelber Feststoff aus. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und auf einer Tonkachel ausgepresst. Der noch leicht feuchte Feststoff wurde in ca. 1.5 l Ethanol gelöst und 3 h in der Hitze gerührt und noch heiß filtriert. Nach 24 h wurde die ethanolische Lösung auf ca. 150 ml eingeeengt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wird der Niederschlag abgesaugt und auf einer Tonkachel getrocknet. Es wurde 1.63 g (6.38 mmol, 89 %) eines gelben Feststoffes isoliert. (DC: SiO₂, Chloroform/Methanol 15/1 R_f = 0.48, HPLC: 3.4 min.).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 11.74 (s, 1H, NH), 7.61 (d, J = 3.0 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.52 (d, 2H, J = 9.0 Hz, H_{1,8}), 7.39 (dxd, J = 3.0 Hz, J = 9.0 Hz, 2H, H_{3,6}), 3.86 (s, 6H, -O-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): 175.5 (C_q, C₉), 153.9 (C_q, C_{2,7}), 135.5 (C_q, C_{12,14}), 124.2 (CH, C_{3,6}), 120.2 (C_q, C_{11,13}), 119.3 (CH, C_{4,5}), 104.6 (CH, C_{1,8}), 55.4 (-O-CH₃).

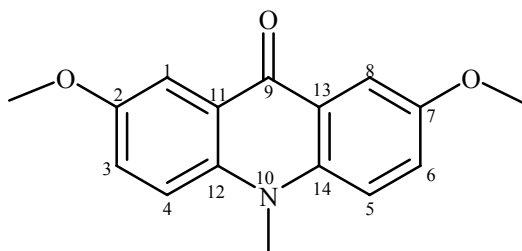
Elementaranalyse:

C₁₅H₁₃NO₃ (255.27 g·mol⁻¹): ber.: C: 70.57 H: 5.13 N: 5.48

gef.: C: 66.72 H: 5.30 N: 5.36

Massenspektroskopie: HRP+EI: ber: 255. 0895, gef.: 255.0899.

Schmelzpunkt: 350-355 °C

2,7-Dimethoxy-10methyl-acridin-9-on (40)

1.2 g (4.7 mmol, 1 eq) von 2,7-Dimethoxy-10-H-acridin-9-on **37** wurde in 200 ml Acetonitril suspendiert und dazu 25 %ige Tetraethylammonium Hydroxid Lösung in Methanol (11.07 g, 18.8 mmol, 4 eq) zugegeben. Nach dem sich alles gelöst hat, wurde 2.65 g (1.2 ml, 18.8 mmol, 4 eq) Methyljodid zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Feststoff in 200 ml Chloroform gelöst und mit 200 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 200 ml Chloroform gewaschen. Die vereinigten Chloroformphasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es wurde aus Cyclohexan umkristallisiert. Es fällt 0.77 g (2.85 mmol, 61 %) ein leicht gelber Feststoff aus. (DC: SiO₂, Chloroform/Methanol 15/1, R_f = 0.81, HPLC: 4.3 min.).

¹H-NMR (DMSO-d₆): 7.86 (d, J = 9.4 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.75 (d, J = 3.0 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.47 (dxd, J = 3.4 Hz, J = 9.4 Hz, 2H, H_{3,6}), 3.96 (s, 3H, -O-CH₃), 3.88 (s, 6H, N-CH₃).

(CDCl₃): 7.98 (d, J = 3.0 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.52 (d, J = 9.4 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.38 (dxd, J = 3.0 Hz, J = 9.4 Hz, 2H, H_{3,6}), 3.96 (s, 6H, -O-CH₃), 3.94 (s, 3H, N-CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): 215.1 (C_q, C₉), 154.6 (C_q, C_{2,7}), 137.7 (C_q, C_{12,14}), 124.8 (CH, C_{3,6}), 122.3 (C_q, C_{11,13}), 118.9 (CH, C_{4,5}), 106.4 (CH, C_{1,8}), 56.3 (CH₃, -O-CH₃), 35.2 (CH₃, N-CH₃).

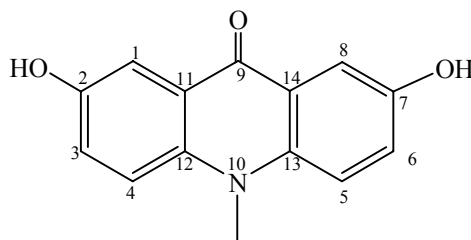
(CDCl₃): 188.8 (C_q, C₉), 154.2 (C_q, C_{2,7}), 137.1 (C_q, C_{12,14}), 124.5 (CH, C_{3,6}), 122.4 (C_q, C_{11,13}), 116.4 (CH, C_{4,5}), 106.4 (CH, C_{1,8}), 55.8 (CH₃, -O-CH₃), 33.9 (CH₃, N-CH₃).

Elementaranalyse:

C₁₆H₁₅NO₃ (269.29 g·mol⁻¹): ber.: C: 71.36 H: 5.61 N: 5.20

gef.: C: 71.04 H: 5.89 N: 5.16

Schmelzpunkt: 170- 172 °C

2,7-Dihydroxy-10methyl-acridin-9-on (42)

1.17 g (4.3 mmol) 2,7-Dimethoxy-10methyl-acridin-9-on **40** wurde mit 30 ml 47 % HBr 24 h gekocht. Danach wurde HBr bei 18 mbar und 100 °C abdestilliert und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Es fällt 1.0 g (4.2 mmol, 98 %) von einem gelben Feststoff. (SiO₂, Chloroform/Methanol 15/1 R_f = 0.34, HPLC: 2.3 min.).

¹H-NMR (CD₃OD): 8.26 (d, J = 9.4 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.99 (d, J = 2.6 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.81 (dxd, 2H, J = 2.6 Hz, J = 9.4 Hz, H_{3,6}), 4.50 (s, 3H, N-CH₃).

(DMSO-d₆): 9.59 (s, 2H, OH), 7.72 (d, J = 9.4 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.63 (d, J = 3.0 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.81 (dxd, 2H, J = 3.0 Hz, J = 9.4 Hz, H_{3,6}), 3.88 (s, 3H, N-CH₃).

¹³C-NMR (CD₃OD): 169.5 (C_q, C₉), 154.3 (C_q, C_{12,13}), 136.9 (C_q, C_{11,14}), 127.8 (CH, C_{4,5}), 119.4 (C_q, C_{2,7}), 118.8 (CH, C_{3,6}), 105.9 (CH, C_{1,8}), 35.3 (CH₃, N-CH₃).

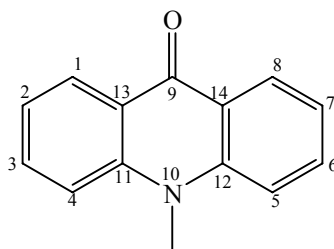
(DMSO-d₆): 176.6 (C_q, C₉), 152.6 (C_q, C_{11,14}), 137.1 (CH, C_{3,6}), 124.9 (C_q, C_{2,7}), 122.8 (CH, C_{4,5}), 118.7 (C_q, C_{12,13}), 109.9 (CH, C_{1,8}), 34.8 (CH₃, N-CH₃).

Elementaranalyse:

C₁₄H₁₁NO₃ (241.24 g·mol⁻¹): ber.: C: 69.70 H: 4.59 N: 5.80

gef.: C: 68.94 H: 4.76 N: 5.72

Schmelzpunkt: >360 °C

10-Methyl-acridin-9-on (46)

1g (5.1 mmol, 1 eq) 10-H-Acridin-9-on **27** wurde mit 0.75 g (5.1 mmol, 1 eq) Tetraethylammonium Hydroxid (25 %ige methanolische Lösung) in 200 ml abs. Acetonitril eine halbe Stunde lang bei Raumtemperatur deprotoniert. Anschließend wurde 2.18 g (15.36 mmol, 3 eq) Methyljodid eingespritzt und 24 h weiter bei Raumtemperatur gerührt. Das Acetonitril wurde abrotiert und der Rückstand mit 150 ml Chloroform aufgenommen und mit 150 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit 150 ml Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und einrotiert. Der leicht gelbe Feststoff wurde getrocknet und aus Cyclohexan umkristallisiert. (SiO_2 , Methanol/ $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{ges. wässrig}}$ 20/6/0.1, $R_f = 0.81$, HPLC: $R_f = 4.1$ min.). Es wurde 0.96 g (98 %, 4.59 mmol) Produkt erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8.58 (dxd, $J = 1.9$ Hz, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{1,8}$), 7.67 (txd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.9$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,7}$), 7.55 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, $\text{H}_{4,5}$), 7.30 (dxd, 2H, $J = 1.1$ Hz, $J = 7.92$ Hz, $\text{H}_{3,6}$), 3.92 (s, 3H, N- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 180.0 (C_q , C_9), 133.8 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 132.5 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 127.8 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 122.6 (CH, $\text{C}_{2,7}$), 121.3 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 114.7 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 33.7 (CH_3 , N- CH_3).

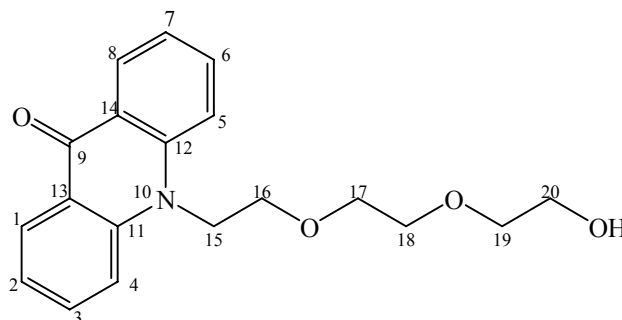
Elementaranalyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$ (209.24 g·mol $^{-1}$): ber.: C: 80.36 H: 5.30 N: 6.69

gef.: C: 80.21 H: 5.71 N: 6.63

Schmelzpunkt: 197-203 °C

I.R. 1635, 1552 cm^{-1}

10-{2-[2-(2-Hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethyl}-10H-acridin-9-on (47)

1g (5.1 mmol, 1 eq) 10-H-Acridin-9-on **27** wurde mit 6.03 g (10.2 mmol, 2 eq) Tetraethylammonium Hydroxid (25 %ige methanolische Lösung) in 200 ml abs. Acetonitril eine halbe Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde 1.55 g (5.1 mmol, 1 eq) Triethylenglykolmonotosylat **45** in 10 ml Acetonitril gelöst und zur Reaktionslösung zugespritzt. Es wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Acetonitril wurde abrotiert und der Rückstand mit Methanol aufgenommen, aufs Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Ethylessigester/n-Hexan 5/1 R_f = 0.3, HPLC: R_t = 3.6 min.). Der Feststoff wurde getrocknet mit Ethanol aufgenommen und mit der methanolischen HCl-Lösung behandelt. Das Salz fällt als leicht gelber Niederschlag aus. Nach Trocknen wurde es 0.87 g (52 %, 2.6 mmol) Produkt erhalten.

¹H-NMR (CD₃OD): 8.44 (dxd, J = 1.1 Hz, J = 8.3 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.86 (d, J = 11.3 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.79 (txd, J = 1.9 Hz, J = 8.6 Hz, 2H, H_{3,6}), 7.33 (txd, J = 7.2 Hz, J = 0.7 Hz, 2H, H_{2,7}), 4.77 (t, J = 6.0 Hz, 2H, H₁₅), 4.01 (t, J = 6.0 Hz, 2H, H₁₆), 3.61 (m, 2H, H₁₇), 5.54 (m, 4H, H_{18,20}), 3.41 (t, J = 4.9 Hz, 2H, H₁₉).

¹³C-NMR (CD₃OD): 178.9 (C_q, C₉), 142.8 (C_q, C_{13,14}), 134.5 (CH, C_{3,6}), 127.0 (CH, C_{1,8}), 122.7 (C_q, C_{11,12}), 121.8 (CH, C_{2,7}), 116.5 (CH, C_{4,5}), 72.7 (CH₂, C₂₀), 71.1 (CH₂, C₁₇), 70.6 (CH₂, C₁₈), 68.7 (CH₂, C₁₆), 61.1 (CH₂, C₁₉), 46.0 (CH₂, C₁₅).

Elementaranalyse:

C₁₉H₂₁NO₄ (327.37 g·mol⁻¹): ber.: C: 69.71 H: 6.47 N: 4.28

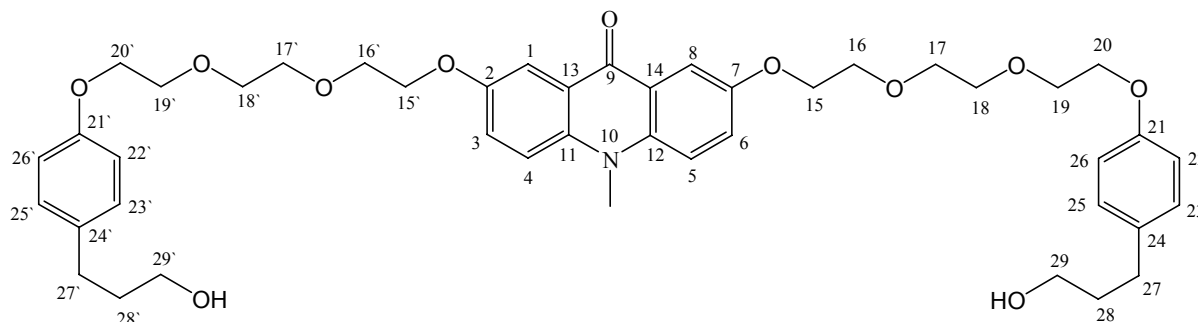
gef.: C: 69.88 H: 6.60 N: 4.26

Schmelzpunkt: 104-107 °C

I.R. 1633, 1603 cm⁻¹

9.4. Synthese der Acridonfäden und Acridonmakrocyclen

2,7-Bis-{2-[2-(2-phenyloxy-(4-prop-1-ol)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-acridin-9-on (54)



0.50 g (2 mmol, 1 eq) 2,7-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **42** wurden unter Argonatmosphäre in 200 ml absoluten Acetonitril vorgelegt. Dann wurden 3.7 g (6.22 mmol, 3 eq) 25 % methanolischen Lösung von Tetraethylammonium Hydroxid zugetropft, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung dunkelviolet färbte. Das Reaktionsgemisch wurde 1h am Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und 2.0 g (4.56 mmol, 2.2 eq) von 3-(4-ethoxy-2-ethoxy-2-ethoxy-2-p-toluolsulfonsäureester)-phenyl-propan-1-ol **53** zugegeben. Die Reaktion wurde weitere 24 h unter Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 200 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 200 ml Wasser extrahiert und mit HCl neutralisiert. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit 200 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Ethylessigester/Methanol 12/1 R_f = 0.58, HPLC: R_t = 3.7 min.). Die Fraktionen wurden gesammelt und eingeeengt. Der zurückbleibende Feststoff wurde aus Ethylessigester umkristallisiert. Man bekommt 0.8 g (1.05 mmol, 51 %) eines gelben Produktes.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.87 (d, J = 3.0 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.35 (m, 4H, H_{3,4,5,6}), 7.03 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H_{22,22',26,26'}), 6.78 (d, J = 8.7 Hz, 4H, H_{23,23',25,25'}), 4.23 (t, J = 4.9 Hz, 4H, H_{15,15'}), 4.07 (t, J = 4.5 Hz, 4H, H_{20,20'}), 3.89 (t, J = 4.4 Hz, 4H, H_{16,16'}), 3.83 (t, J = 4.5 Hz, 4H, H_{19,19'}), 3.76 (s, 11H, H_{17,17',18,18', N-CH₃}), 3.61 (t, J = 6.4 Hz, 4H, H_{29,29'}), 2.59 (t, J = 8.3 Hz, 4H, H_{27,27'}), 2.46 (s, 2H, OH), 1.80 (p, J = 6.4 Hz, 4H, H_{28,28'}).

¹³C-NMR (CDCl₃): 176.7 (C_q, C₉), 156.9 (C_q, C_{21,21'}), 153.3 (C_q, C_{2,7}), 136.9 (C_q, C_{11,12}), 134.2 (C_q, C_{24,24'}), 129.2 (CH, C_{22,22',26,26'}), 124.8 (CH, C_{3,6}), 122.0 (C_q, C_{13,14}), 116.5 (CH, C_{4,5}), 114.5 (CH, C_{23,23',25,25'}), 106.9 (CH, C_{1,8}), 70.8 (CH₂, C_{17,17',18,18'}), 69.8 (CH₂, C_{16,16',19,19'}), 67.6 (CH₂, C_{15,15'}), 67.4 (CH₂, C_{20,20'}), 61.9 (CH₂, C_{29,29'}), 34.4 (CH₂, C_{28,28'}), 33.7 (CH₃, N-CH₃), 31.1 (CH₂, C_{27,27'}).

Elementaranalyse:

$C_{43}H_{53}NO_{11}$ (759.88 g·mol⁻¹): ber.: C: 67.97 H: 7.03 N: 1.84

gef.: C: 67.79 H: 7.18 N: 1.80

Schmelzpunkt: 75-77°C.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von (2,3-(10-Methyl-acridin-9-on))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] (74) und (2,7-(10-Methyl-acridin-9-on))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] (75)

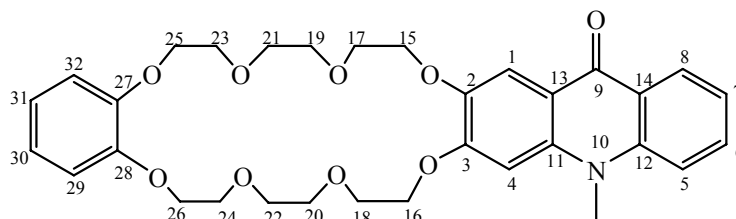
400 mg (1.659 mmol, 1 eq) 2,3-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **41** oder 2,7-10-Methyl-acridin-9-on **42** wurden in 800 ml abs. Acetonitril unter Argonatmosphäre mit 4 g (6.636 mmol; 4 eq) einer 25 %igen methanolischen Tetraethylammonium Hydroxid Lösung versetzt und 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Dabei verfärbte sich die dunkelrote Lösung tiefbraun. Anschließend wurden 1.13 g (1.659 mmol, 1 eq) von **65** in 40 ml absolutem Acetonitril gelöst und mittels einer Dosierpumpe in die unter Rückfluss kochende Reaktionslösung mit der Geschwindigkeit: 7 ml/h zugespritzt. Danach wurde die Reaktionsmischung noch weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Acetonitril wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 ml Chloroform aufgenommen und mit 200 ml Wasser extrahiert. Die wässrige Phase wurde viermal mit 200 ml Chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden abrotiert und säulenchromatographisch gereinigt.

(2,3-(10-Methyl-acridin-9-on))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] (74)

Nach der Chromatographischer Trennung (SiO₂, Ethylacetat/Methanol 6/1, R_f = 0.21, HPLC: R_t = 5.9 min.) wurde das Laufmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 40 ml Chloroform aufgenommen und zu 150 ml MTBE gegossen. Der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert. MTBE wurde im Vakuum entfernt und der leicht gelbe Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Die Gesamtausbeute beträgt 34 % (320 mg, 0.56 mmol).

(2,7-(10-Methyl-acridin-9-on))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] (75)

(SiO₂, Ethylacetat/Methanol 12/1 R_f = 0.55, HPLC: R_t = 4.98 min.). Die Gesamtausbeute beträgt 28 % (250 mg, 0.43 mmol).

(2,3-(10-Methyl-acridin-9-on))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] (74)

¹H-NMR (CDCl₃): 8.55 (d, J = 7.1 Hz, 1H, H₈), 8.02 (s, 1H, H₁), 7.71 (txd, J = 8.6 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H₆), 7.51 (d, J = 8.6 Hz, 1H, H₅), 7.30 (t, J = 7.1 Hz, 1H, H₇), 6.86 (m, 5H, H_{4,29,30,31,32}), 4.30 (m, 4H, H_{15,16}), 4.14 (m, 4H, H_{25,26}), 4.03 (t, J = 4.5 Hz, 2H, H₁₇), 3.95 (t, J = 4.50 Hz, 2H, H₁₈), 3.93 (m, 4H, H_{23,24}), 3.87 (s, 8H, H_{19,20,21,22}), 3.84 (s, 3H, N-CH₃).

(CD₃NO₂): 8.38 (bs, 1H, H₈), 7.78 (m, 3H, H_{1,5,6}), 7.30 (bs, 1H, H₇), 7.15 (s, 1H, H₄), 6.89 (m, 4H, H_{29,30,31,32}), 4.14 (bs, 4H, H_{15,16}), 3.95 (bs, 6H, H_{17,25,26}), 3.87 (bs, 6H, H_{16,23,24}), 3.87 (s, 11H, N-CH₃, H_{19,20,21,22}).

¹³C-NMR (CDCl₃): 176.6 (C_q, C₉), 153.3 (C_q, C_{27,28}), 148.9 (C_q, C₃), 137.0 (C_q, C₂), 130.9 (C_q, C_{11,12}), 129.8, (CH, C₆), 127.9 (CH, C₈), 124.7 (C_q, C₁₃), 122.7, (C_q, C₁₄), 122.2 (CH, C₇), 116.1 (CH, C₅), 114.6, (CH, C₁), 108.9 (CH, C₄), 72.8, 70.6, 70.5, 69.8, 69.2, 68.8, 63.2, 63.0, (CH₂, H_{15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26}), 30.4 (CH₃, N-CH₃).

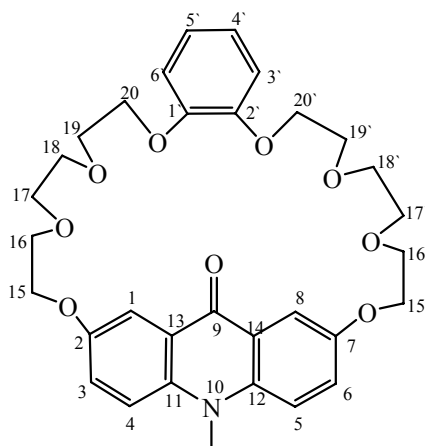
Massenspektrum ITMS + pESI m/z: [M + H]⁺ ber.: 580.2541 gef.: 580.2545; [M + Na]⁺ ber.: 602.2361 gef.: 602.2358.

Elementaranalyse:

C₃₂H₃₇NO₉ (579.63 g·mol⁻¹): ber.: C: 66.31 H: 6.43 N: 2.42

gef.: C: 65.31 H: 6.55 N: 2.40

Schmelzpunkt: 155-157 °C

(2,7-(10-Methyl-acridin-9-on))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] (75)

¹H-NMR (CDCl₃): 8.06 (bs, 2H, H_{1,8}), 7.30 (bs, 4H, H_{3,4,5,6}), 6.68 (m, 4H, H_{3',4',5',6'}), 4.30 (t, J = 4.5 Hz, 4H, H_{15,15'}), 3.81 (m, 8H, H_{19,19',20,20'}), 3.36 (m, 15H, N-CH₃, H_{16,16',17,17',18,18'}).

(CD₃OD): 8.07 (d, J = 3.0 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.65 (d, J = 9.4, 2H, H_{4,5}), 7.46 (dxd, J = 3.0 Hz, J = 9.4 Hz, 2H, H_{3,6}), 6.75 (m, 2H, H_{3',6'}), 6.60 (m, 2H, H_{4',5'}), 4.41 (t, J = 4.1 Hz, 4H, H_{15,15'}), 3.92 (t, J = 4.1 Hz, 4H, H_{16,16'}), 3.81 (s, 3H, N-CH₃), 3.66 (m, 16H, H_{17,17',18,18',19,19',20,20'}).

¹³C-NMR (CD₃OD): 178.5 (C_q, C₉), 155.2 (C_q, C_{2,7}), 150.0 (C_q, C_{1',2'}), 138.6 (C_q, C_{11,12}), 126.5 (CH, C_{3,6}), 122.9 (C_q, C_{13,14}), 122.5 (CH, C_{3',6'}), 118.3 (CH, C_{4,5}), 116.1 (CH, C_{4',5'}), 109.2, (CH, C_{1,8}), 71.9 (CH₂, C_{15,15'}), 71.5, (CH₂, C_{20,20'}), 70.7 (CH₂, C_{19,19'}), 69.5 (CH₂, C_{16,16'}), 69.0 (CH₂, C_{17,17',18,18'}), 34.4 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum ITMS + pESI m/z: [M + H]⁺ ber.: 580.2541 gef.: 580.2545, [M + Na]⁺ ber.: 602.2361 gef.: 602.2358, [2M + Na]⁺ ber.: 1180.73 gef.: 1180.73.

Elementaranalyse:

C₃₂H₃₇NO₉ x H₂O (579.63 g·mol⁻¹): ber.: C: 64.31 H: 6.58 N: 2.34
gef.: C: 64.92 H: 6.48 N: 2.34

Schmelzpunkt: 143 -149 °C

Synthese von Bis-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[28]-Krone[6] (78) und Tris-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[42]-Krone[9] (80)

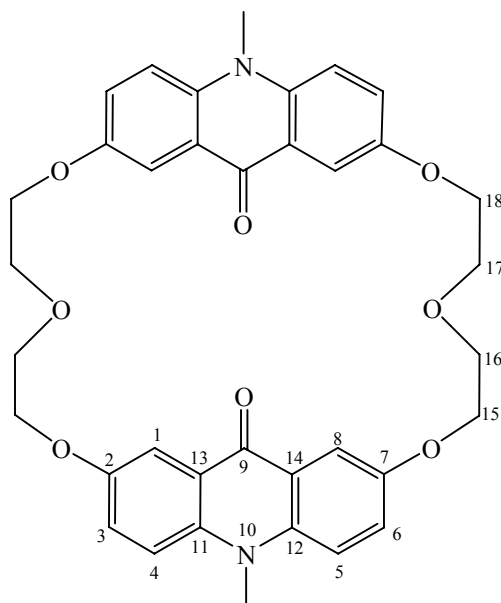
Es wurde 0.43 g (1.3 mmol, 1 eq) 2,7-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **42** mit 3.93 g (5.3 mmol, 4 eq) Tetraethylammonium Hydroxid (20 % Lösung in Wasser) in 800 ml Acetonitril vorgelegt und 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Dabei verfärbte sich die dunkelrote Lösung tiefbraun. Anschließend wurden 0.55 g (1.3 mmol, 1 eq) Diethylenglykolbistosylat **77** in 40 ml Acetonitril gelöst und mittels einer Dosierpumpe in die unter Rückfluss kochende Reaktionslösung mit der Geschwindigkeit: 5 ml/h innerhalb von 8 h zugespritzt. Die Reaktion wurde mittels Dünnschicht und HPLC verfolgt. Es wurden zwei Hauptprodukte identifiziert. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Acetonitril wurde im Vakuum entfernt. Das Gemisch wurde aufs Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch getrennt (SiO₂, Chloroform/Methanol 15/1). Es wurden 3 Hauptfraktionen erhalten, wobei die erste sich als eine Mischfraktion erwiesen hat.

2. Fraktion enthält Tris-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[42]-Krone[9] (80)

(SiO₂, Chloroform/Methanol 15/1, R_f = 0.40, HPLC: R_t = 14.1 min.) als gelber Feststoff in der Ausbete von 12 % (0.05 g, 0.05 mmol).

3. Fraktion enthält Bis-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[28]-Krone[6] (78)

(SiO₂, Chloroform/Methanol 15/1, R_f = 0.26, HPLC: R_t = 8.5 min.) als gelber Feststoff in der Ausbeute von 17 % (0.07 g, 0.1 mmol).

Bis-2,7-(10-Methyl-acridin-9-on)-[28]-Krone[6] (78)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$): 7.66 (d, $J = 3.0$ Hz, 4H, $\text{H}_{1,8}$), 7.48 (d, $J = 9.4$ Hz, 4H, $\text{H}_{4,5}$), 7.04 (dxd, $J = 9.4$ Hz, $J = 3.0$ Hz, 4H, $\text{H}_{3,6}$), 4.22 (bs, 8H, $\text{H}_{15,18}$), 3.86 (bs, 8H, $\text{H}_{16,17}$), 3.76 (s, 6H, N- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD): 163.2 (C_q , C_9), 151.3 (C_q , $\text{C}_{2,7}$), 150.7 (C_q , $\text{C}_{12,14}$), 144.2 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 120.0 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 115.9 (C_q , $\text{C}_{11,13}$), 98.0 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 71.7 (CH_2 , $\text{C}_{16,17}$), 69.3 (CH_2 , $\text{C}_{15,18}$), 39.5 (CH_3 , N- CH_3).

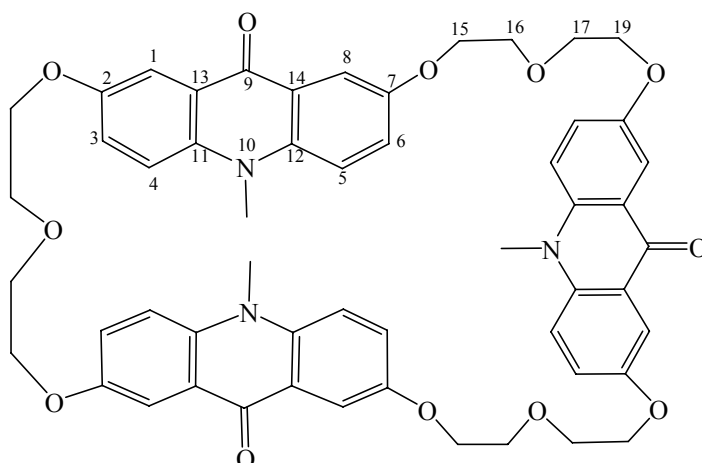
Massenspektrum ITMS + pESI m/z : $[\text{M} + \text{H}^+]^+$ ber.: 623.2388, gef.: 623.2388; $[2\text{M} + \text{H}^+]^+$ ber.: 1245.47 gef.: 1244.73.

Elementaranalyse:

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8$ ($623.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 69.44 H: 5.50 N: 4.50

gef.: C: 69.48 H: 6.03 N: 2.77

Schmelzpunkt: > 320 °C

Tris-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[42]-Krone[9] (80)

¹H-NMR (CD₃OD/CDCl₃ 6/1): 7.67 (d, J = 3.0 Hz, 6H, H_{1,8}), 7.28 (dxd, J = 9.4 Hz, J = 3.0 Hz, 4H, H_{3,6}), 7.13 (d, J = 9.4 Hz, 4H, H_{4,5}), 4.28 (m, 12H, H_{15,19}), 4.04 (m, 12H, H_{16,17}), 4.00 (s, 9H, N-CH₃).

(CF₃COOD): 8.05 (d, J = 9.4 Hz, 6H, H_{1,8}), 7.76 (bs, 12H, H_{3,4,5,6}), 4.39 (bs, 15H, N-CH₃, H_{15,19}), 4.22 (bs, 12H, H_{16,17}).

¹³C-NMR (CF₃COOD): 165.3 (C_q, C₉), 157.3 (C_q, C_{2,7}), 138.8 (C_q, C_{13,14}), 131.5 (CH, C_{3,6}), 119.8 (CH, C_{4,5}), 117.9 (C_q, C_{11,12}), 102.7 (CH, C_{1,8}), 70.8 (CH₂, C_{16,17}), 68.7 (CH₂, C_{15,19}), 36.8 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum ITMS +p ESI m/z: [M + H⁺]⁺ ber.: 934.3546, gef.: 934.3552; [M + 2H⁺]⁺² ber.: 467.6809 gef.: 467.6809.

Elementaranalyse:

C₅₄H₅₁N₃O₁₂ (934.00 g·mol⁻¹): ber.: C: 69.44 H: 5.50 N: 4.50

gef.: C: 69.79 H: 5.93 N: 4.19

Schmelzpunkt: 215-220 °C

Synthese von Bis-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[34]-Krone[8] (79) und Tris-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[51]-Krone[12] (81)

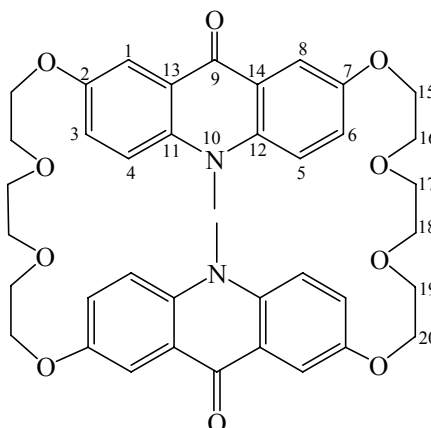
Es wurde 0.45 g (1.4 mmol, 1 eq) 2,7-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **42** mit 4.11 g (5.6 mmol, 4 eq) Tetraethylammonium Hydroxid (20 % Lösung in Wasser) in 800 ml Acetonitril vorgelegt und 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Dabei verfärbte sich die dunkelrote Lösung tiefbraun. Anschließend wurden 0.64 g (1.4 mmol, 1 eq) Triethylenglykolbistosylat **52** in 30 ml Acetonitril gelöst und mittels einer Dosierpumpe in die unter Rückfluss kochende Reaktionslösung mit der Geschwindigkeit: 3.5 ml/h innerhalb von 9 h zugespritzt. Danach wurde die Reaktionsmischung noch weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Acetonitril wurde im Vakuum entfernt. Das Gemisch wurde aufs Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch getrennt (SiO₂, Chloroform/Methanol 15/1). Es wurden 3 Fraktionen erhalten.

2. Fraktion enthält Tris-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[51]-Krone[12] (81)

(R_f = 0.20, HPLC: R_t = 15.1 min.) als gelber Feststoff in der Ausbeute von 15 % (90 mg, 0.1 mmol).

3. Fraktion enthält **Bis-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[34]-Krone[8] (79)**

(R_f = 0.07, HPLC: R_t = 12.6 min.) als leicht gelber Feststoff in der Ausbeute von 18 % (120 mg, 0.17 mmol).

Bis-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[34]-Krone[8] (79)

¹H-NMR (CF₃COOD): 7.93 (d, J = 10.2 Hz, 4H, H_{4,5}), 7.45 (d, J = 10.2 Hz, 4H, H_{3,6}), 6.78 (s, 4H, H_{1,8}), 4.30 (s, 6H, N-CH₃), 3.87 (bs, 8H, H_{15,20}), 3.59 (bs, 8H, H_{16,19}), 3.48 (s, 8H, H_{17,18}).

¹³C-NMR (CF₃COOD): 169.8 (C_q, C₉), 152.3 (C_q, C_{2,7}), 139.6 (C_q, C_{13,14}), 123.1 (CH, C_{3,6}), 120.0 (C_q, C_{11,12}), 116.3 (CH, C_{4,5}), 108.7 (CH, C_{1,8}), 71.1 (CH₂, C_{17,18}), 70.4 (CH₂, C_{16,19}), 68.9 (CH₂, C_{15,20}), 39.4 (CH₃, N-CH₃).

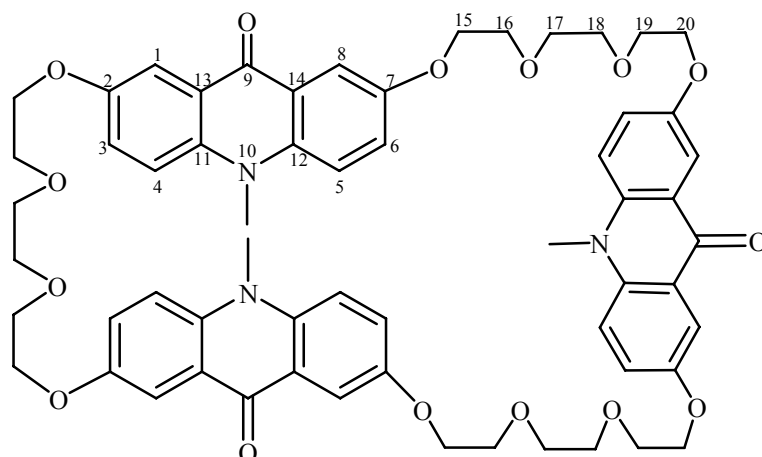
Massenspektrum FTMS + pESI m/z: [M + H]⁺ ber.: 711.2912, gef.: 711.2909.

Elementaranalyse:

C₄₀H₄₂N₂O₁₀ (710.77 g·mol⁻¹): ber.: C: 67.59 H: 5.96 N: 3.94

gef.: C: 67.28 H: 6.03 N: 3.27

Schmelzpunkt: >350 °C

Tris-2,7-(10-methyl-acridin-9-on)-[51]-Krone[12] (81)

¹H-NMR (CDCl₃): 7.45 (d, J = 3.0 Hz, 6H, H_{1,8}), 6.96 (dxd, J = 3.0 Hz, J = 9.4 Hz, 6H, H_{3,6}), 6.76 (d, J = 9.4 Hz, 6H, H_{4,5}), 4.03 (m, 12H, H_{15,20}), 3.84 (m, 12H, H_{16,19}), 3.70 (s, 12H, H_{17,18}), 3.11 (s, 9H, N-CH₃).

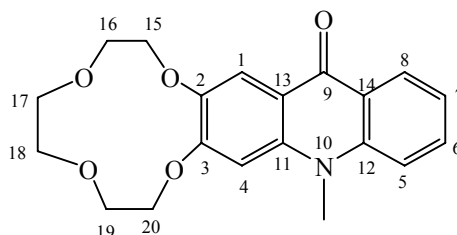
¹³C-NMR (CDCl₃): 175.8 (C_q, C₉), 152.8 (C_q, C_{2,7}), 136.2 (C_q, C_{13,14}), 124.2 (CH, C_{3,6}), 121.4 (C_q, C_{11,12}), 116.2 (CH, C_{4,5}), 106.0 (CH, C_{1,8}), 70.8 (CH₂, C_{17,18}), 69.6 (CH₂, C_{16,19}), 67.3 (CH₂, C_{15,20}), 33.2 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum ITMS + pESI m/z: [M + H⁺]⁺ ber.: 1066.4332, gef.: 1066.4353; [M + Na⁺]⁺ ber.: 1088.4151 gef.: 1088.4142; [M + 2Na⁺]²⁺ ber.: 555.7022 gef.: 555.7035.

Elementaranalyse:

C₆₀H₆₃N₃O₁₅ (1066.15 g·mol⁻¹): ber.: C: 67.59 H: 5.96 N: 3.94
gef.: C: 67.34 H: 6.00 N: 3.24

Schmelzpunkt: >340 °C

2,3-(10-methyl-acridin-9-on)-[12]-Krone[4] (84)

Es wurde 0.5 g (2.1 mmol, 1 eq) 2,7-Dihydroxy-10-methyl-acridin-9-on **41** mit 4.88 g (8.4 mmol, 4 eq) Tetraethylammonium Hydroxid (25 %ige Lösung in Methanol) in 800 ml Acetonitril vorgelegt und 30 Minuten unter Rückfluss gekocht. Dabei verfärbte sich die dunkelrote Lösung tiefbraun. Anschließend wurden 0.95 g (2.1 mmol, 1 eq) Triethylenglykol-bistosylat **52** in 40 ml Acetonitril gelöst und mittels einer Dosierpumpe in die unter Rückfluss kochende Reaktionslösung mit der Geschwindigkeit: 5.3 ml/h innerhalb von 8 h zugespritzt. Danach wurde die Reaktionsmischung noch weitere 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Acetonitril wurde im Vakuum entfernt. Das Gemisch wurde aufs Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch getrennt (SiO₂, Essigsäureethylester/Methanol 5/1, R_f = 0.51, HPLC: R_t = 5.1 min.). Die Fraktionen wurden gesammelt, das Laufmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 40 ml Chloroform aufgenommen und zu 150 ml MTBE zugetropft. Der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert. Die hell gelbe MTBE-Lösung wurde vollständig eingeeengt und der zurückbleibende orange Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Die Gesamtausbeute beträgt 28 % (210 mg, 0.3 mmol).

¹H-NMR (CD₃CN): 8.30 (dxd, J = 1.5 Hz, J = 7.9 Hz, 1H, H₈), 7.86 (s, 1H, H₁), 7.69 (txd, J = 1.5 Hz, J = 8.7 Hz, 1H, H₆), 7.59 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H₅), (txd, J = 1.5 Hz, J = 7.9 Hz, 1H, H₇), 7.07 (s, 1H, H₄), 4.25 (t, J = 4.1 Hz, 2H, H₁₅), 4.14 (t, J = 4.1 Hz, 2H, H₂₀), 3.79 (t, J = 4.1 Hz, 2H, H₁₆), 3.78 (s, 3H, N-CH₃), 3.67 (t, J = 4.17 Hz, 2H, H₁₉), 3.61 (s, 4H, H_{17,18}).

¹³C-NMR (CDCl₃): 176.0 (C_q, C₉), 146.8 (C_q, C₃), 139.9 (CH, C₆), 137.0 (C_q, C₂), 131.2 (C_q, C_{11,12}), 127.0 (CH, C₈), 122.4 (CH, C₇), 122.0 (C_q, C_{13,14}), 115.9 (CH, C₅), 115.5 (CH, C₁), 102.6 (CH, C₄), 72.3 (CH₂, C₂₀), 70.4 (CH₂, C₁₅), 67.8 (CH₂, C_{17,18}), 64.5 (CH₂, C₁₉), 63.7 (CH₂, C₁₆), 35.4 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum C₂₀H₂₁NO₅ (335.38 g·mol⁻¹): FTMS + pESI m/z: [M + H⁺]⁺ ber.: 356.1492, gef.: 356.1498; [M + Na⁺]⁺ ber.: 378.1312, gef.: 378.1318; [2xM + Na⁺]⁺ ber.: 733.2732, gef.: 733.2734.

Schmelzpunkt: 73-75 °C

9.5 Synthesen der Acridiniumderivaten

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von (2,3-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] Chlorid (76a), 2,3-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium)-[12]-Krone[4] Chlorid (88) und (2,7-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] Chlorid (87a)

1.1 g (6.9 mmol, 10 eq) Brombenzol wurde in 10 ml THF gelöst und langsam zu 0.17 g (6.19 mmol, 10 eq) Magnesium zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 0.4 g (0.69 mmol, 1 eq) Kronenether **76** oder **87** sowie **88** in 60 ml THF zugetropft und weitere 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch überprüft. THF wurde unter Vakuum entfernt und das Produkt wurde aufgrund der Wasserlöslichkeit nicht weiter aufgearbeitet, sondern aufs Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, MeOH/H₂O/NH₄Cl_{ges.wässrig} 20/6/0.1). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen um Ammoniumchlorid sowie Kieselgel abzufiltrieren. Der Fortgang wurde zweimal wiederholt. Es wurde ein goldgelbes Acridinium Chlorid erhalten. Für einige Zwecke war es nötig das Anion auszutauschen. Das Acridinium Chlorid wurde in Wasser gelöst, dazu wurde NH₄PF₆ zugegeben, das Acridinium Hexafluorophosphat fällt sofort als gelber Feststoff aus. Es wurde abfiltriert und mit Wasser reichlich gewaschen und an der Tonkachel getrocknet.

(2,3-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] Chlorid (76a)

(SiO₂, MeOH/H₂O/NH₄Cl_{ges.wässrig}: 20/6/0.1, R_f = 0.2)

Ausbeute: 250 mg (0.34 mmol, 54 %)

(2,7-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] Chlorid (87a)

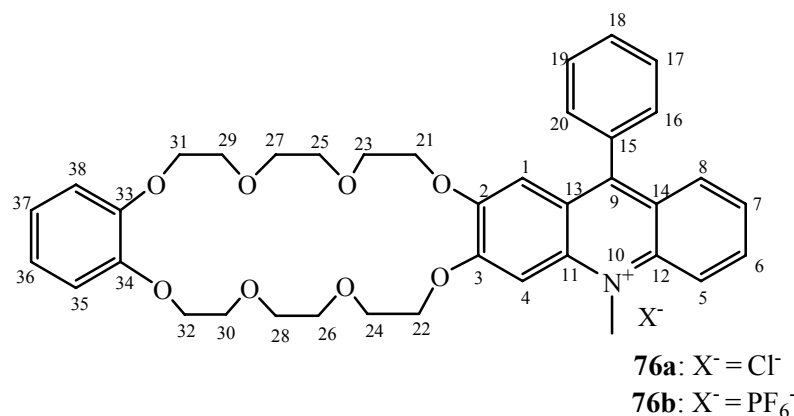
(SiO₂, MeOH/H₂O/NH₄Cl_{ges.wässrig}: 20/6/0.1, R_f = 0.5)

Ausbeute: 0.22 g (0.31 mmol, 46 %)

2,3-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium)-[12]-Krone[4] Chlorid (88)

(SiO₂, MeOH/H₂O/NH₄Cl_{ges.wässrig}: 20/6/0.1, R_f = 0.38)

Ausbeute: 0.21 g (0.47 mmol, 40 %)

(2,3-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] Chlorid (76a)**76a:**

1H -NMR ($CDCl_3$): 8.57 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H_5), 8.23 (s, 1H, H_4), 8.18 (t, $J = 7.9$, 1H, H_6), 7.68 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H_8), 7.59 (m, 4H, $H_{7,17,18,19}$), 7.21 (m, 2H, $H_{16,20}$), 6.66 (m, 4H, $H_{35,36,37,38}$), 6.69 (s, 1H, H_1), 5.02 (bs, 3H, N- CH_3), 4.92 (m, 2H, H_{22}), 3.98 (m, 4H, $H_{31,32}$), 3.88 (m, 2H, H_{24}), 3.82 (m, 8H, $H_{21,23,30,29}$), 3.75 (m, 8H, $H_{25,26,27,28}$).

(CD_3OD): 8.91 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H_5), 8.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H_6), 7.92 (s, 1H, H_4), 7.87 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_8), 7.72 (m, 2H, $H_{7,18}$), 7.62 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, $H_{17,19}$), 6.95 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, $H_{16,20}$), 6.47 (m, 3H, $H_{1,36,37}$), 6.26 (m, 2H, $H_{35,38}$), 4.83 (s, 3H, N- CH_3), 4.29 (m, 2H, H_{22}), 3.99 (m, 22H, $H_{21,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32}$).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 160.7 (C_q , C_{15}), 154.8 (C_q , $C_{33,34}$), 150.1 (C_q , C_3), 148.6 (C_q , C_2), 141.5 (C_q , C_{11}), 139.1 (C_q , C_{12}), 135.8 (CH, C_7), 130.2 (CH, C_{18}), 129.1 (CH, $C_{8,16,17,19,20}$), 126.7 (CH, C_6), 124.5 (C_q , C_{14}), 122.8 (C_q , C_{13}), 121.2 (CH, $C_{35,38}$), 118.2 (CH, C_5), 113.6 (CH, $C_{36,37}$), 105.7 (CH, C_4), 99.5 (CH, C_1), 72.0, 71.5, 71.3, 71.1, 71.0, 69.9, 69.8, 69.5, 69.2, 69.1, 69.0, 68.9 (CH₂, $C_{21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32}$), 40.3 (CH₃, N- CH_3).

(CD_3OD): 160.0 (C_q , C_{15}), 149.8 (C_q , $C_{33,34}$), 148.3 (C_q , C_3), 148.0 (C_q , C_2), 140.5 (C_q , C_{11}), 139.4 (C_q , C_{12}), 136.0, 133.3 (CH, C_7), 129.4 (CH, C_{18}), 129.2, 129.0 (CH, $C_{16,17,19,20}$), 127.3 (CH, C_6), 124.5 (C_q , C_{14}), 121.9 (C_q , C_{13}), 121.0 (CH, $C_{35,38}$), 120.3 (CH, C_5), 112.3 (CH, $C_{36,37}$), 105.1 (CH, C_8), 99.0 (CH, C_1), 71.5, 71.3, 71.1, 71.0, 70.3, 70.2, 69.9, 69.5, 69.2, 68.6, 68.0 (CH₂, $C_{21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32}$), 38.6 (CH₃, N- CH_3).

76b:

1H -NMR ($CDCl_3$): 8.38 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, H_5), 8.31 (m, 1H, H_6), 7.82 (d, $J = 8.64$ Hz, 1H, H_8), 7.75 (s, 1H, H_4), 7.68 (m, 4H, $H_{7,17,18,19}$), 7.40 (m, 2H, $H_{16,20}$), 6.92 (s, 1H, H_1), 6.80 (m, 4H, $H_{35,36,37,38}$), 4.78 (s, 3H, N- CH_3), 4.72 (m, 2H, H_{22}), 4.10 (m, 6H, $H_{30,31,32}$), 4.02 (m, 2H, H_{24}), 3.81 (m, 14H, $H_{21,23,25,26,27,28,29}$).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 160.8 (C_q , C_{15}), 155.7 (C_q , $C_{33,34}$), 149.9 (C_q , C_3), 148.6 (C_q , C_2), 135.9 (C_q , C_{11}), 133.5 (C_q , C_{12}), 130.2 (CH, C_6), 129.6 (C_q , C_{13}), 129.4 (CH, C_{18}), 129.1 (CH, $C_{8,16,17,19,20}$), 126.7 (CH,

C₇), 124.8, (C_q, C₁₄), 121.7 (C_q, C₉), 117.6 (CH, C_{35,38}), 114.5 (CH, C₅), 113.9 (CH, C_{36,37}), 105.7 (CH, C₁), 99.5 (CH, C₄), 70.9, 70.5, 69.6, 69.2, 69.0, 69.9, 68.8, 68.7 (CH₂, C_{21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32}), 38.8 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum ITMS+pNS m/z: [M⁺]⁺ ber: 640.2905, gef: 640.2910; [M⁺+Na⁺]⁺² ber.: 331.64 gef.: 331.36; [2xM⁺+Cl]⁺ ber.: 1315.55, gef.: 1315.00

Elementaranalyse:

C₃₈H₄₂NO₈Cl (676.19 g·mol₋₁): ber.: C: 67.50 H: 6.26 N: 2.07 Cl: 5.24

gef.: C: 67.64 H: 6.51 N: 4.21 Cl: 5.30

Schmelzpunkt: 70-72 °C

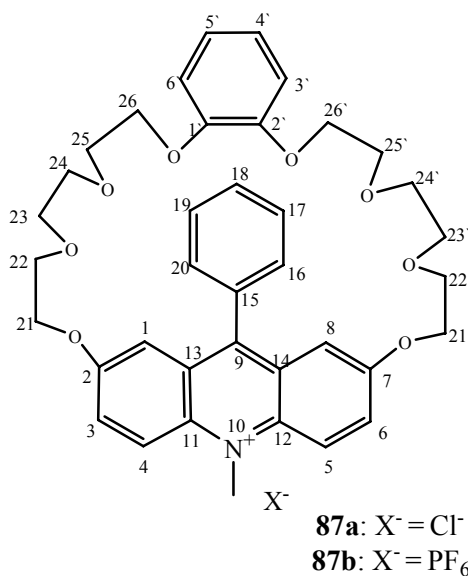
UV-Vis- Spektrum:

λ_{Max.} (Acetonitril) = 260 nm, 398 nm

λ_{Max.} (1-Propanol) = 277 nm, 397 nm

ε₂₇₇ (1-Propanol) = 8500

ε₃₉₇ (1-Propanol) = 44000

(2,7-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] Chlorid (87a)**87a:**

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8.68 (d, $J = 9.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,5}$), 7.91 (dxd, 2H, $J = 9.8$ Hz, $J = 2.6$ Hz, $\text{H}_{3,6}$), 7.70 (m, 3H, $\text{H}_{17,18,19}$), 7.60 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{16,20}$), 7.23 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{1,8}$), 6.70 (m, 2H, $\text{H}_{3',6'}$), 6.28 (m, 2H, $\text{H}_{4',5'}$), 4.98 (s, 3H, N- CH_3), 4.25 (t, $J = 4.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{21,21'}$), 3.81 (t, $J = 4.1$ Hz, 4H, $\text{H}_{22,22'}$), 3.52 (m, 16H, $\text{H}_{23,23',24,24',25,25'}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 157.3 (C_q , C_{15}), 148.0 (C_q , $\text{C}_{2,7}$), 136.2 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 133.9 (C_q , C_9), 131.3 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 130.1 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 129.9 (CH, C_{18}), 128.9 (CH, $\text{C}_{17,19}$), 128.7 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 121.6 (CH, $\text{C}_{3',6'}$), 120.6 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 114.4 (CH, $\text{C}_{4',5'}$), 107.3 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 70.6 (CH_2 , $\text{C}_{21,21',26,26'}$), 69.9 (CH_2 , $\text{C}_{22,22'}$), 69.2, 68.4, 68.3 (CH_2 , $\text{C}_{23,23',24,24',25,25'}$), 40.6 (N- CH_3).

87b:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8.53 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,5}$), 7.83 (d, 2H, $J = 7.5$ Hz, $\text{H}_{3,6}$), 7.64 (m, 3H, $\text{H}_{17,18,19}$), 7.50 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{1,8}$), 7.17 (s, 2H, $\text{H}_{16,20}$), 6.59 (bs, 2H, $\text{H}_{3',6'}$), 6.17 (bs, 2H, $\text{H}_{4',5'}$), 4.82 (s, 3H, N- CH_3), 4.17 (bs, 4H, $\text{H}_{21,21'}$), 3.74 (bs, 4H, $\text{H}_{22,22'}$), 3.48 (bs, 4H, $\text{H}_{25,25'}$), 3.45 (bs, 8H, $\text{H}_{23,23',24,24'}$).

Massenspektrum ITMS +p ESI m/z : $[\text{M}^+]^+$ ber.: 640.2905 gef.: 640.2918.

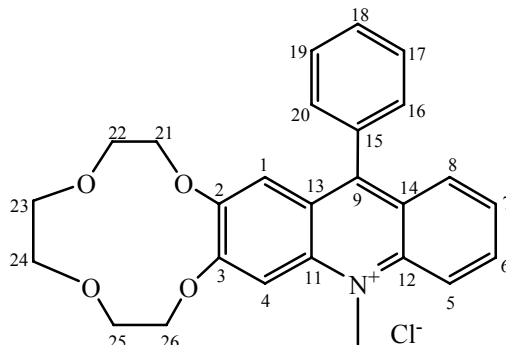
Schmelzpunkt: 75-80 °C

UV-Vis- Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 277 nm, 397 nm

$\lambda_{\text{Max.}}$ (2-Propanol) = 277.5 nm, 398.5 nm.

2,3-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium)-[12]-Krone[4] Chlorid 88



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 8.50 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H, H_5), 8.22 (txd, $J = 9.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_6), 7.86 (dxd, $J = 8.7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1H, H_8), 7.79 (s, 1H, H_4), 7.72 (m, 4H, $\text{H}_{7,17,18,19}$), 7.48 (m, 2H, $\text{H}_{16,20}$), 7.27 (s, 1H, H_1), 4.71 (s, 3H, N- CH_3), 4.63 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H, H_{26}), 4.15 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_{21}), 3.94 (t, $J = 4.1$ Hz, 2H, H_{25}), 3.65 (m, 6H, $\text{H}_{22,23,24}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): 164.4 (C_q , C_{15}), 158.6 (C_q , C_3), 153.4 (C_q , C_2), 141.6 (C_q , C_{11}), 137.7 (CH, C_6), 135.2 (C_q , C_{12}), 130.9 (CH, $\text{C}_{17,18,19}$), 131.2 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 131.0 (CH, C_8), 128.5 (CH, C_7), 126.5 (C_q , C_{14}), 124.8 (C_q , C_{13}), 119.5 (CH, C_5), 116.7 (CH, C_1), 102.4 (CH, C_4), 75.8 (CH_2 , C_{21}), 73.9 (CH_2 , C_{26}), 71.9 (CH_2 , $\text{C}_{23,24}$), 70.5 (CH_2 , C_{22}), 69.7 (CH_2 , C_{25}), 40.4 (CH_3 , N- CH_3).

Massenspektrum $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{ClNO}_4$ (451.94 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ITMS +p ESI m/z : $[\text{M}^+]^+$ ber.: 416.1856 gef.: 416.1861

Schmelzpunkt: 40-45 °C

UV-Vis- Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 262 nm, 388 nm

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von Bis-2,7-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium)-[28]-Krone[6] Bishexafluorophosphat (85b) und Bis-2,7-(10-methyl-acridin-9-phenyl-acridinium)-[34]-Krone[8] Bishexafluorophosphat (86b)

0.95 g (6.06 mmol, 10 eq) Brombenzol wurden in 10 ml THF gelöst und langsam zu 0.16 g (6.06 mmol, 10 eq) Magnesium zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 0.6 mmol Kronenethern **78** oder **79** in 60 ml THF zugetropft und weitere 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch überprüft. THF wurde im Vakuum entfernt und das Produkt wurde aufgrund der Wasserlöslichkeit nicht weiter aufgearbeitet, sondern aufs Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Acetonitril aufgenommen um Ammoniumchlorid sowie Kieselgel abzufiltrieren. Der Fortgang wurde zweimal wiederholt. Es wurde ein goldgelbes Acridinium Chlorid erhalten. Für einige Zwecke war es nötig das Anion auszutauschen. Das Acridinium Chlorid wurde in Wasser gelöst, dazu wurde ein NH_4PF_6 Portionsweise zugegeben, das Acridinium Hexafluorophosphat fällt sofort als gelber Feststoff aus. Es wurde abfiltriert und mit Wasser reichlich gewaschen und an der Tonkachel getrocknet.

Bis-2,7-(10-methyl-9-phenyl-acridinium)-[28]-Krone[6] Bishexafluorophosphat (85b)

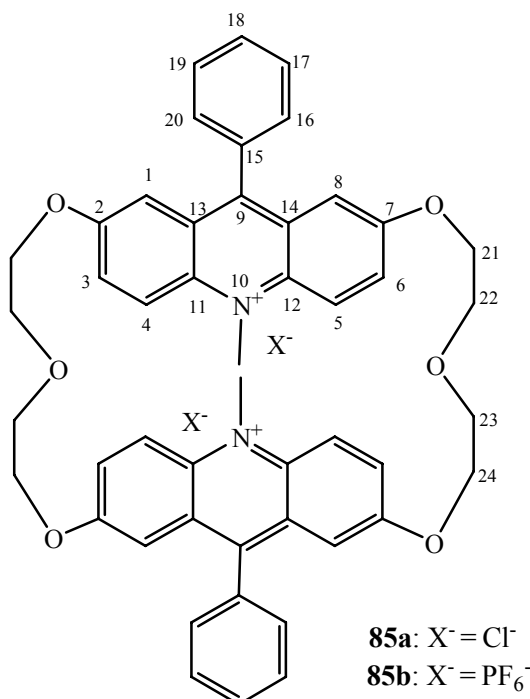
(SiO_2 , MeOH/ H_2O / $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{wässrig}}$: 20/6/0.1, $R_f = 0.1$)

Ausbeute: 0.49 g (0.48 mmol, 80 %)

Bis-2,7-(10-methyl-9-phenyl-acridinium)-[34]-Krone[8] Bishexafluorophosphat (86b)

(SiO_2 , MeOH/ H_2O / $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{wässrig}}$: 20/6/1, $R_f = 0.2$)

Ausbeute: 0.45 g (0.4 mmol, 66 %)

Bis-2,7-(10-methyl-9-phenyl-acridinium)-[28]-Krone[6] Bishexafluorophosphat (85b)**85a:**

1H -NMR (CD_3CN): 8.48 (d, $J = 10.2$ Hz, 4H, $H_{4,5}$), 7.69 (m, 6H, $H_{17,18,19}$), 7.44 (dxd, $J = 10.2$ Hz, $J = 3.0$ Hz, 4H, $H_{3,6}$), 7.23 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, $H_{16,20}$), 7.16 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, $H_{16',19'}$), 6.82 (d, $J = 3.0$ Hz, $H_{1,8}$), 4.90 (s, 6H, N- CH_3), 3.92 (m, 8H, $H_{21,24}$), 3.61 (m, 8H, $H_{22,23}$).

^{13}C -NMR (CD_3CN): 158.8 (C_q , C_{15}), 155.9 (C_q , $C_{2,7}$), 137.1 (C_q , $C_{11,12}$), 134.6 (C_q , C_9), 132.0 (CH, $C_{3,6}$), 131.5 (CH, $C_{17,19}$), 131.4 (CH, $C_{17',19'}$), 131.2 (CH, C_{18}), 130.7 (CH, $C_{16,20}$), 130.6 (CH, $C_{16',20'}$), 128.4 (C_q , $C_{13,14}$), 120.6 (CH, $C_{4,5}$), 107.6 (CH, $C_{1,8}$), 71.7 (CH_2 , $C_{22,23}$), 69.3 (CH_2 , $C_{21,24}$), 40.8 (CH_3 , N- CH_3).

85b:

1H -NMR (CD_3CN): 8.23 (d, $J = 9.8$ Hz, 4H, $H_{4,5}$), 7.77 (m, 6H, $H_{17,18,19}$), 7.42 (dxd, $J = 3.0$ Hz, $J = 9.8$, 4H, $H_{3,6}$), 7.24 (d, $J = 6.4$ Hz, 2H, $H_{16,20}$), 7.16 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, $H_{16',20'}$), 6.85 (d, $J = 3.01$ Hz, 4H, $H_{1,8}$), 4.70 (s, 6H, N- CH_3), 3.93 (m, 8H, $H_{21,24}$), 3.57 (m, 8H, $H_{22,24}$).

(DMSO- d_6): 8.54 (d, $J = 9.8$ Hz, 4H, $H_{4,5}$), 7.78 (m, 6H, $H_{17,18,19}$), 7.53 (dxd, $J = 2.64$ Hz, $J = 9.8$, 4H, $H_{3,6}$), 7.25 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, $H_{16,20}$), 7.17 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H, $H_{16',20'}$), 6.74 (d, $J = 2.6$ Hz, 4H, $H_{1,8}$), 4.86 (s, 6H, N- CH_3), 3.93 (m, 8H, $H_{21,24}$), 3.59 (m, 8H, $H_{22,24}$).

Massenspektrum ITMS +p ESI m/z : $[M^{+2}]^{+2}$ ber.: 372.1594, gef.: 372.1604; $[M^{+2} + PF_6]^{+}$ ber.: 889.2836; gef.: 889.2835

Elementaranalyse:

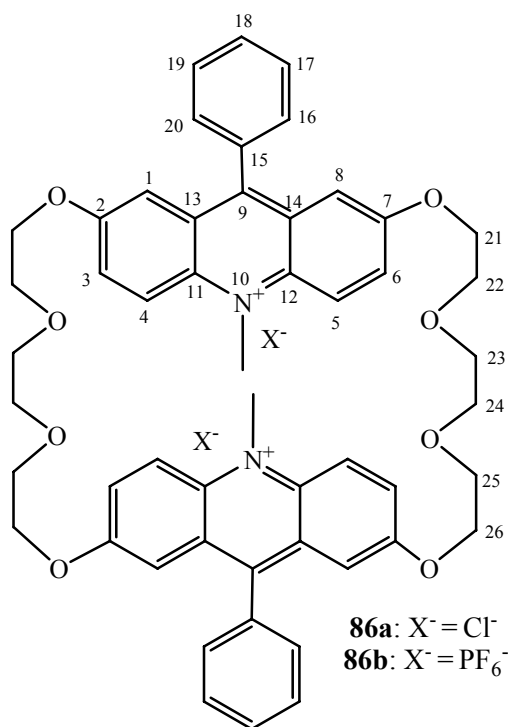
$C_{48}H_{44}F_{12}N_2O_6P_2$ ($1034.80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 55.71 H: 4.29 N: 2.71

gef.: C: 54.41 H: 4.82 N: 2.99

Schmelzpunkt: 308-315 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 277 nm, 397 nm

Bis-2,7-(10-methyl-9-phenyl-acridinium)-[34]-Krone[8] Bishexafluorophosphat (86b)**86a:**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 8.72 (d, $J = 9.8 \text{ Hz}$, 4H, $H_{4,5}$), 7.64 (m, 10H, $H_{3,6,17,18,19}$), 7.14 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 4H, $H_{16,20}$), 6.71 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 4H, $H_{1,8}$), 5.04 (s, 6H, N- CH_3), 3.79 (m, 8H, $H_{21,26}$), 3.63 (m, 8H, $H_{22,25}$), 3.57 (m, 8H, $H_{23,24}$).

($CDCl_3$): 9.17 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 4H, $H_{4,5}$), 7.99 (d, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 4H, $H_{3,6}$), 7.73 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, H_{18}), 7.63 (t, 4H, $J = 7.2$, $H_{17,19}$), 7.13 (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, $H_{16,20}$), 6.71 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 4H, $H_{1,8}$), 5.42 (s, 6H, N- CH_3), 3.79 (m, 8H, $H_{21,26}$), 3.63 (m, 8H, $H_{22,25}$), 3.57 (m, 8H, $H_{23,24}$).

86b:

¹H-NMR (CD₃CN): 8.32 (d, J = 9.8 Hz, 4H, H_{4,5}), 7.65 (m, 10H, H_{3,6,17,18,19}), 7.17 (d, J = 6.8 Hz, 4H, H_{16,20}), 6.82 (d, J = 2.6 Hz, 4H, H_{1,8}), 4.71 (s, 6H, N-CH₃), 3.84 (m, 8H, H_{21,26}), 3.64 (m, 8H, H_{22,25}), 3.56 (m, 8H, H_{23,24}).

(CDCl₃): 8.42 (d, J = 8.6 Hz, 4H, H_{4,5}), 7.72 (m, 6H, H_{3,6,18}), 7.59 (t, J = 7.1 Hz, 4H, H_{17,19}), 7.14 (d, J = 7.1 Hz, 4H, H_{16,20}), 6.79 (bs, 4H, H_{1,8}), 4.84 (s, 6H, N-CH₃), 3.82 (bs, 8H, H_{21,26}), 3.59 (bs, 8H, H_{22,25}), 3.65 (s, 8H, H_{23,24}).

¹³C-NMR (CDCl₃): 157.1 (C_q, C₁₅), 153.4 (C_q, C_{2,7}), 135.8 (C_q, C_{11,12}), 133.2 (C_q, C₉), 130.6 (CH, C_{3,6}), 130.4 (CH, C₁₈), 129.5 (CH, C_{17,19}), 129.4 (CH, C_{16,20}), 126.8 (C_q, C_{13,14}), 121.8 (CH, C_{4,5}), 105.7 (CH, C_{1,8}), 70.6 (CH₂, C_{21,26}), 68.9 (CH₂, C_{22,25}), 68.5 (CH₂, C_{23,24}), 41.6 (CH₃, N-CH₃).

(CD₃CN): 158.7 (C_q, C₁₅), 156.4 (C_q, C_{2,7}), 137.6 (C_q, C_{11,12}), 134.5 (C_q, C₉), 132.1 (CH, C_{3,6}), 131.9 (CH, C₁₈), 131.2 (CH, C_{17,19}), 130.9 (CH, C_{16,20}), 128.8 (C_q, C_{13,14}), 121.4 (CH, C_{4,5}), 107.5 (CH, C_{1,8}), 72.1 (CH₂, C_{21,26}), 70.3 (CH₂, C_{22,25}), 70.2 (CH₂, C_{23,24}), 40.9 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum ITMS +pNSI m/z: [M]⁺₂ ber.: 416.1856, gef.: 416.1586.

Elementaranalyse:

C₅₂H₅₂F₁₂N₂O₈P₂ (1122.91 g·mol⁻¹): ber.: C: 55.62 H: 4.67 N: 2.49

gef.: C: 54.84 H: 4.91 N: 2.77

Schmelzpunkt: 130-130 °C

UV-Vis-Spektrum:

λ_{Max.} (Acetonitril) = 276.5 nm, 396 nm

λ_{Max.} (1-Propanol) = 273 nm, 398 nm

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,7-Dimethoxy-10-methyl-9-phenyl-acridinium Chlorid (122), 2,3-Dimethoxy-10-methyl-9-phenylacridinium Chlorid (123) und 10-Methyl-9-phenylacridinium Chlorid (25c)

0.38 g (15.7 mmol, 2.2 eq) Magnesiumspäne wurden mit einigen Körnchen Iod unter Argonatmosphäre vorgelegt. Dann wurden 2.23 g (14.3 mmol, 2 eq) Brombenzol in 30 ml absoluten THF gelöst und so zu den Magnesiumspänen zugetropft, dass das THF kontinuierlich siedete. Nachdem das ganze Magnesium gelöst war, wurde 7.15 mmol (1 eq) Acridonderivat in 120 ml THF gelöst und ebenfalls zu dem Reaktionsgemisch zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h am Rückfluss gekocht, wobei der Verlauf der Reaktion mittels DC verfolgt wurde. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die Substanz wurde chromatographisch gereinigt. Die

Fractionen wurden gesammelt, das Laufmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zum Entfernen des mit den Produkten zurückbleibenden Ammoniumchlorids wurde der getrocknete Rückstand mit Acetonitril aufgenommen, das Ammoniumchlorid abfiltriert und reichlich mit Acetonitril gewaschen, welches danach im Vakuum entfernt wurde. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten. Für einige Zwecke war es nötig der Anionenaustausch durchzuführen. Das Acridinium Chlorid wurde in Wasser gelöst, dazu wurde ein Ammoniumhexafluorophosphat Portionsweise zugegeben, das Acridinium Hexafluorophosphat fällt sofort als gelber Feststoff aus. Es wurde abfiltriert und mit Wasser reichlich gewaschen und an der Tonkachel getrocknet.

10-Methyl-9-phenylacridinium Chlorid (25c)

(SiO₂, Methanol/H₂O/NH₄Cl_{ges. wässrig} 20/6/0.1, R_f = 0.65)

Ausbeute: 1.37 g (4.48 mmol, 62.7 %)

2,3-Dimethoxy-10-methyl-9-phenylacridinium Chlorid (123)

(SiO₂, Acetonitril/Methanol/NH₄Cl_{ges. wässrig} 7/4/0.1, R_f = 0.45)

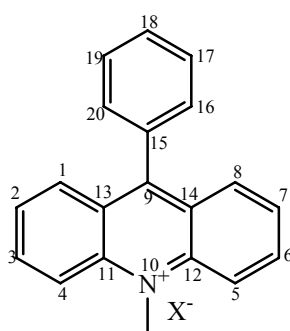
Ausbeute: 1.70 g (4.64 mmol, 65 %)

2,7-Dimethoxy-10-methyl-9-phenyl-acridinium Chlorid (122)

(SiO₂, Methanol/ Wasser/NH₄Cl_{ges. wässrig} 12/3/0.1 R_f = 0.55)

Ausbeute: 3.0 g (8.21 mmol, 52.3 %)

10-Methyl-9-phenylacridinium Chlorid (25c)



25c: X⁻ = Cl⁻

25d: X⁻ = PF₆⁻

25c:

¹H-NMR (CDCl₃): 9.11 (d, J = 9.4 Hz, 2H, H_{4,5}), 8.44 (txd, J = 9.4 Hz, J = 1.5 Hz, 2H, H_{3,6}), 7.99 (dxd, J = 8.6 Hz, J = 1.1 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.78 (dxd, J = 8.6 Hz, J = 1.1 Hz, 2H, H_{2,7}), 7.75 (m, 3H, H_{17,18,19}), 7.48 (m, 2H, H_{16,20}), 5.40 (s, 3H, N-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 141.5 (C_q, C_{13,14}), 139.3 (CH, C_{3,6}), 132.9 (C_q, C₁₅), 130.5 (CH, C₁₈), 129.9 (C_q, C₉), 129.7 (CH, C_{1,8}), 129.0 (CH, C_{16,20}), 128.0 (CH, C_{17,19}), 127.9 (CH, C_{2,7}), 125.9 (C_q, C_{11,12}), 119.6 (CH, C_{4,5}), 40.6 (CH₃, N-CH₃).

Elementaranalyse:

C₂₀H₁₆ClN (305.80 g·mol⁻¹): ber.: C: 78.55 H: 5.27 N: 4.58 Cl: 11.59

gef.: C: 78.09 H: 5.73 N: 4.41 Cl: 11.48

Schmelzpunkt: 233-236°C.

UV-VIS-Spektern:

λ_{Max.} (Acetonitril) = 253 nm, 361 nm

λ_{Max.} (1-Propanol) = 262.5 nm, 362 nm

λ_{Max.} (2-Propanol) = 262 nm, 361.5 nm

25d:

¹H-NMR (CDCl₃): 8.64 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H_{4,5}), 8.36 (txd, J = 8.3 Hz, J = 1.5 Hz, 2H, H_{3,6}), 7.99 (dxd, J = 8.7 Hz, J = 1.1 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.79 (t, J = 8.7 Hz, 2H, H_{2,7}), 7.72 (m, 3H, H_{17,18,19}), 7.48 (m, 2H, H_{16,20}), 4.97 (s, 3H, N-CH₃).

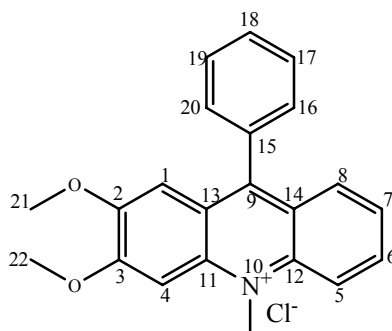
¹³C-NMR (CDCl₃): 141.6 (C_q, C_{13,14}), 139.0 (CH, C_{3,6}), 133.0 (C_q, C₁₅), 131.2 (C_q, C₉), 130.4 (CH, C₁₈), 130.2 (CH, C_{1,8}), 129.8 (CH, C_{16,20}), 129.0 (CH, C_{17,19}), 127.8 (CH, C_{2,7}), 126.0 (C_q, C_{11,12}), 118.6 (CH, C_{4,5}), 38.9 (CH₃, N-CH₃).

Elementaranalyse:

C₂₀H₁₆F₆NP (415.31 g·mol⁻¹): ber.: C: 57.84 H: 3.88 N: 3.37

gef.: C: 57.82 H: 4.22 N: 3.45

Schmelzpunkt: 231-235 °C

2,3-Dimethoxy-10-methyl-9-phenylacridinium Chlorid (123)

¹H-NMR (CD₃CN): 8.52 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H₅), 8.23 (txd, J = 8.3 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H₆), 8.90 (dxd, J = 8.6 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H₈), 7.77 (m, 4H, H_{7,16,17,18}), 7.65 (s, 1H, H₄), 7.69 (m, 2H, H_{15,19}), 7.05 (s, 1H, H₁), 4.74 (s, 3H, N-CH₃), 4.30 (s, 3H, H₂₂), 3.78 (s, 3H, H₂₁).

¹³C-NMR (CD₃OD): 160.5 (C_q, C₃), 157.1 (C_q, C₂), 139.8 (C_q, C₁₅), 135.4 (C_q, C₁₁), 133.4 (C_q, C₁₃), 129.6 (C_q, C₁₂), 129.3 (C_q, C₉), 128.9 (CH, C_{8,16,17,18,19,20}), 128.6 (CH, C₆), 126.4 (CH, C₇), 124.1 (C_q, C₁₄), 117.7 (CH, C₅), 105.2 (CH, C₁), 97.31 (CH, C₄), 57.5 (CH₃, C₂₂), 55.5 (CH₃, C₂₁), 40.2 (CH₃, N-CH₃).

Elementaranalyse:

C₂₂H₂₀ClNO₂ (365.85 g·mol⁻¹), C₂₂H₂₀ClNO₂ x ½ H₂O (375.85 g·mol⁻¹):

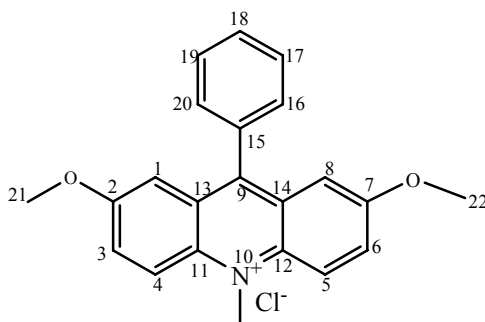
ber.: C: 70.43 H: 5.60 N: 3.73 Cl: 9.45

gef.: C: 70.27 H: 5.90 N: 4.18 Cl: 9.75

Schmelzpunkt: 177-179°C

UV-Vis-Spektren:

λ_{Max.} (1-Propanol) = 257 nm, 392 nm

2,7-Dimethoxy-10-methyl-9-phenyl-acridinium Chlorid (122)

¹H-NMR (CD₃OD): 8.88 (d, J = 9.8 Hz, 2H, H_{4,5}), 8.20 (dxd, J = 3.0 Hz, J = 9.8 Hz, 2H, H_{3,6}), 8.03 (m, 3H, H_{17,18,19}), 7.79 (m, 2H, H_{16,20}), 7.29 (d, J = 3.0 Hz, 2H, H_{1,8}), 5.15 (s, 3H, N-CH₃), 4.00 (s, 6H, O-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 157.6 (C_q, C_{2,7}), 138.0 (C_q, C₁₅), 136.7 (C_q, C_{11,12}), 134.0 (C_q, C₉), 130.8 (CH, C_{3,6}), 130.6 (CH, C₁₈), 129.9 (CH, C_{16,20}), 129.5 (CH, C_{17,18,19}), 127.8 (C_q, C_{13,14}), 119.9 (CH, C_{4,5}), 105.3 (CH, C_{1,8}), 55.9 (CH₃, O-CH₃), 38.8 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum ITMS + p ESI m/z: ber.: 330.1489 [M⁺]⁺, gef.: 330.1492

Elementaranalyse:

C₂₂H₂₀ClNO₂ (365.85 g·mol⁻¹), C₂₂H₂₀ClNO₂ x H₂O (383.86 g·mol⁻¹):

ber.: C: 68.83 H: 5.78 N: 3.65 Cl: 9.69.

gef.: C: 67.64 H: 5.93 N: 3.15 Cl: 10.02.

Schmelzpunkt: 182-185°C

UV-Vis-Spektrum:

λ_{Max.} (Acetonitril) = 274.5 nm, 393 nm

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 2,3-Dihydroxy-10-methyl-9-phenylacridinium Bromid (89) und 2,7-Dihydroxy-10-methyl-9-phenyl-acridinium Bromid (48)

In einem 100-ml Kolben mit Dimrothkühler wurden 1 g (3.0 mmol) 2,7-Dimethoxy-10-methyl-9-phenylacridinium Chlorid **122** oder 2,3-Dihydroxy-10-methyl-9-phenylacridinium Chlorid **123** in 20 ml (368 mmol) 47 % Bromwasserstoffsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde etwa 24 h am Rückfluss gekocht, wobei die Reaktion mit DC (SiO₂, Methanol/ Wasser/NH₄Cl_{ges.wässrig} 12/3/0.1) verfolgt wurde. Nach Abbruch der Reaktion wurde überschüssige Bromwasserstoffsäure im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es fällt ein gelb-oranger Feststoff aus.

2,3-Dihydroxy-10-methyl-9-phenylacridinium Bromid (89)

Ausbeute: 1 g (2.61 mmol, 87 %)

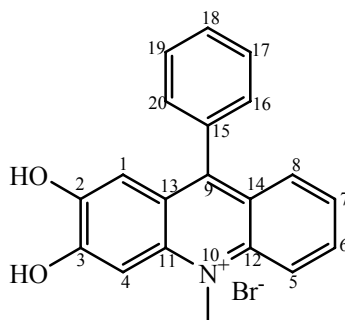
(SiO₂, Methanol/Wasser/NH₄Cl_{ges.wässrig} 12/3/0.1 R_f = 0.2)

2,7-Dihydroxy-10-methyl-9-phenylacridinium Bromid(48)

Ausbeute: 0.73g (2.41 mmol, 92 %)

(SiO₂, Methanol/Wasser/NH₄Cl_{ges.wässrig} 12/3/0.1 R_f = 0.52)

2,3-Dihydroxy-10-methyl-9-phenylacridinium Bromid (89)



¹H-NMR (CD₃OD): 8.46 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H₅), 8.09 (txd, J = 8.3 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H₆), 7.75 (dxd, J = 8.3 Hz, J = 1.5 Hz, 1H, H₈), 7.66 (s, 1H, H₄), 7.63 (m, 3H, H_{17,18,19}), 7.61 (t, J = 8.3 Hz, 1H, H₇), 7.41 (m, 2H, H_{16,20}), 7.01 (s, 1H, H₁), 4.61 (s, 3H, N-CH₃).

¹³C-NMR (CD₃OD): 159.5 (C_q, C₃), 153.6 (C_q, C₂), 146.9 (C_q, C₁₄), 139.8 (CH, C₆), 137.7 (C_q, C₁₃), 133.6 (C_q, C₁₅), 132.8 (C_q, C₉), 128.1 (CH, C₈), 128.0 (CH, C_{16,18,20}), 127.6 (CH, C_{17,19}), 127.2 (CH, C₇), 124.4 (C_q, C₁₁), 122.8 (C_q, C₁₂), 115.9 (CH, C₅), 107.2 (CH, C₁), 98.4 (CH, C₄), 35.8 (CH₃, N-CH₃).

Elementaranalyse:

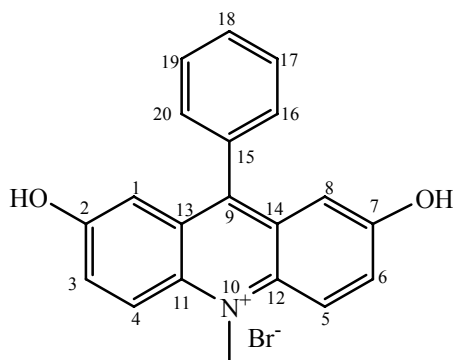
$C_{20}H_{16}BrNO_2$ ($382.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 62.84 H: 4.22 N: 3.66

gef.: C: 62.40 H: 4.20 N: 3.50

Schmelzpunkt: 189-193 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 278 nm, 396 nm

2,7-Dihydroxy-10-methyl-9-phenyl-acridinium Bromid (48)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 8.60 (d, $J = 9.8 \text{ Hz}$, 2H, $H_{4,5}$), 7.88 (dxd, $J = 2.6 \text{ Hz}$, $J = 9.8 \text{ Hz}$, 2H, $H_{3,6}$), 7.73 (m, 3H, $H_{17,18,19}$), 7.50 (m, 2H, $H_{16,20}$), 7.06 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 2H, $H_{1,8}$), 4.87 (s, 3H, N- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): 156.6 (C_q , $\text{C}_{2,7}$), 153.9 (C_q , C_{15}), 135.9 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 134.7 (C_q , C_9), 130.6 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 129.6 (CH, C_{18}), 129.5 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 129.0 (CH, $\text{C}_{17,19}$), 128.4 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 120.1 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 107.6 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 38.1 (CH_3 , N- CH_3).

Elementaranalyse:

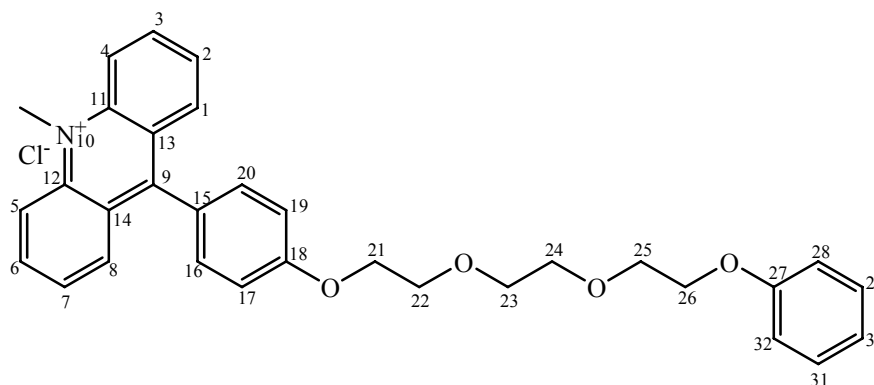
$C_{20}H_{16}NO_2Br$ ($382.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 62.84 H: 4.22 N: 3.66 Br: 20.90

gef.: C: 62.49 H: 4.11 N: 3.23 Br: 21.05

Schmelzpunkt: 210-214 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 274 nm, 395 nm

10-Methyl-9-(4-{2-[2-(2-phenoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-phenyl)-acridinium Chlorid (61)

0.18 g (7.65 mmol, 2 eq) Magnesiumspäne wurden mit einigen Körnchen Iod unter Argonatmosphäre vorgelegt. Dann wurde 1.76 g (3.82 mmol, 1 eq) 1,2-Bis[β,β' -(*p*-bromophenoxy)ethoxy]ethan **60** in 10 ml absoluten THF gelöst und so zu den Magnesiumspänen zugetropft. Es wurde 2 h unter Rückfluss gekocht. Nachdem das ganze Magnesium gelöst war, wurde 0.8 g (3.83 mmol, 1 eq) 10-Methylacridin-9-on **46** in 50 ml THF gelöst und ebenfalls zu dem Reaktionsgemisch getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h am Rückfluss gekocht, wobei der Verlauf der Reaktion mittels DC verfolgt wurde. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die Substanz wurde chromatographisch gereinigt (SiO₂, Methanol/ Wasser/NH₄Cl_{ges.wässrig} 20/6/0.1 R_f = 0.40). Die Fraktionen wurden gesammelt, das Laufmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zum Entfernen des mit den Produkten zurückbleibenden Ammoniumchlorides wurde der getrocknete Rückstand mit Acetonitril aufgenommen, das Ammoniumchlorid abfiltriert und reichlich mit Acetonitril gewaschen, welches danach im Vakuum entfernt wurde. Es bleibt 1.35 g (2.55 mmol, 67 %) einen dunkel gelben Feststoff.

¹H-NMR (CD₃CN): 8.69 (d, J = 9.0 Hz, H_{4,5}), 8.37 (t, J = 6.8 Hz, H_{3,6}), 8.05 (m, 2H, H_{1,8}), 7.82 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H_{2,7}), 7.29 (m, 2H, H_{29,31}), 7.24 (m, 4H, H_{16,20,28,30,32}), 6.87 (m, 2H, H_{17,19}), 4.87 (s, 3H, N-CH₃), 4.28 (m, 2H, H₂₁), 4.08 (m, 2H, H₂₆), 3.89 (m, 2H, H₂₂), 3.80 (m, 2H, H₂₅), 3.70 (m, 2H, H₂₃), 3.64 (m, 2H, H₂₄).

(CD₃OD): 8.75 (d, J = 9.4 Hz, H_{4,5}), 8.41 (txd, J = 6.8 Hz, J = 1.5 Hz, 2H, H_{3,6}), 8.13 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.82 (txd, J = 6.8 Hz, J = 1.9 Hz, 2H, H_{2,7}), 7.49 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{16,20}), 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H_{17,19}), 7.16 (m, 3H, H_{29,30,31}), 7.88 (d, J = 7.9 Hz, 2H_{28,32}), 4.94 (s, 3H, N-CH₃), 4.28 (t, J = 4.5 Hz, 2H, H₂₁), 4.08 (t, J = 4.5 Hz, 2H, H₂₆), 3.89 (t, J = 4.5 Hz, 2H, H₂₆), 3.80 (t, J = 4.5 Hz, 2H, H₂₂), 3.70 (t, J = 4.5 Hz, 2H, H₂₅), 3.64 (s, 4H, H_{23,24}).

¹³C-NMR (CD₃CN): 163.4 (C_q, C₁₈), 162.1 (C_q, C₂₇), 160.4 (C_q, C_{13,14}), 143.2 (C_q, C₁₅), 140.2 (CH, C_{3,6}), 133.6 (CH, C_{17,19}), 131.9 (CH, C_{2,7}), 131.1 (CH, C_{28,32}), 129.2 (CH, C_{1,8}), 127.9 (C_q, C₉), 126.8 (C_q, C_{11,12}), 122.2 (CH, C₃₀), 120.3 (CH, C_{4,5}), 116.5 (CH, C_{29,31}), 115.9 (CH, C_{16,20}), 74.3 (CH₂, C₂₆), 72.0 (CH₂, C₂₁), 70.9 (CH₂, C₂₂), 69.6 (CH₂, C₂₅), 68.8 (CH₂, C_{23,24}), 40.7 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum ITMS +pESI m/z: $[M]^+$ ber.: 494.2326 gef.: 494.2315

Elementaranalyse:

$C_{32}H_{32}ClNO_4$ (530.05 g·mol⁻¹): ber.: C: 72.51 H: 6.09 N: 2.64 Cl: 6.69

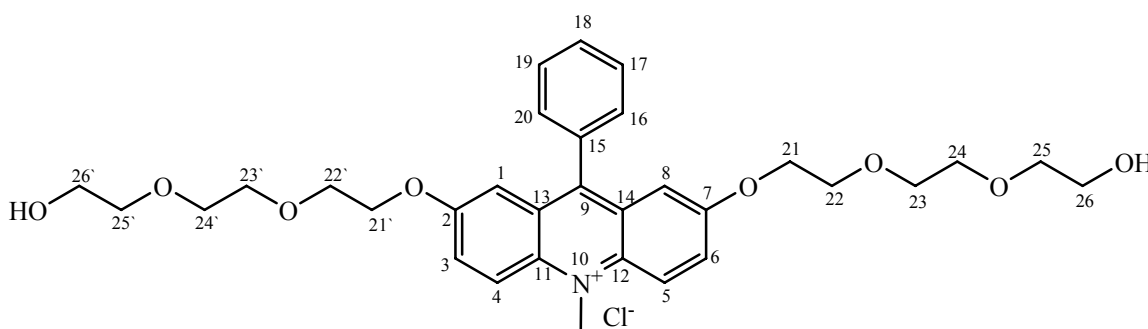
gef.: C: 72.84 H: 5.45 N: 2.92 Cl: 6.48

Schmelzpunkt: 71-75 °C

UV-Vis-Spektren:

λ_{Max} (Acetonitril) = 261 nm, 359 nm

2,7-Bis-{2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-9-phenyl-acridinium Chlorid (49)



Es wurden unter Argonatmosphäre 0.55 g (1.82 mmol, 1 eq) 2,7-Dihydroxy-10-methyl-9-phenyl-acridinium Chlorid **48** in 200 ml absoluten Acetonitril vorgelegt. Dann wurden 4.29 g (7.28 mmol, 4 eq) Tetraethylammonium Hydroxid (25 %ige Lösung in Methanol) zugetropft, wobei sich die ursprünglich gelbe Lösung dunkelviolet färbte. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h am Rückfluss gekocht. Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und 1.66 g (5.46 mmol, 3 eq) p-Toluolsulfonsäure-2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethylester **45** zugegeben. Die Reaktion wurde weitere 24 h unter Rückfluss gekocht. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Methanol/Wasser/NH₄Cl_{wäss.gesättigt} 11/3/0.1, R_f = 0.42). Das Laufmittel wurde abrotiert und das Produkt wurde von Ammoniumchlorid durch Waschen mit Acetonitril befreit. Anschließend wurde das Produkt in Dichlormethan aufgenommen und mehrmals mit Wasser extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff an der Vakuumpumpe getrocknet. Es wurde 0.8 g (1.32 mmol, 73 %), sauberen Produkt erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃): 8.82 (d, J = 9.8 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.98 (dxd, J = 2.6 Hz, J = 9.8, 2H, H_{3,6}), 7.64 (m, 3H, H_{17,18,19}), 7.35 (m, 2H, H_{16,20}), 6.91 (d, J = 2.6 Hz, 2H, H_{1,8}), 5.16 (s, 3H, N-CH₃), 4.02 (t, J = 3.7 Hz,

4H, $H_{21,21'}$), 3.78 (t, $J = 4.9$ Hz, 4H, $H_{22,22'}$), 3.62 (m, 12H, $H_{23,23',24,24',25,25'}$), 3.53 (t, $J = 4.9$ Hz, 4H, $H_{26,26'}$), 3.41 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): 157.6 (C_q , $\text{C}_{2,7}$), 155.4 (C_q , C_{15}), 137.2 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 134.4 (C_q , C_9), 131.2 (CH , $\text{C}_{3,6}$), 130.4 (CH , $\text{C}_{17,18,19}$), 129.0 (CH , $\text{C}_{16,20}$), 128.4 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 121.1 (CH , $\text{C}_{4,5}$), 105.9 (CH , $\text{C}_{1,8}$), 72.7 (CH_2 , $\text{C}_{24,24'}$), 70.8 (CH_2 , $\text{C}_{25,25'}$), 70.5 (CH_2 , $\text{C}_{23,23'}$), 69.6 (CH_2 , $\text{C}_{22,22'}$), 68.5 (CH_2 , $\text{C}_{21,21'}$), 61.2 (CH_2 , $\text{C}_{26,26'}$), 40.1 (CH_3 , N-CH_3).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{NO}_8\text{Cl}$ ($602.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{NO}_8\text{Cl} \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: ber.: C: 62.83 H: 6.70 N: 2.29 Cl: 5.80

gef.: C: 62.93 H: 6.29 N: 2.71 Cl: 6.00

Schmelzpunkt: 53-57 °C

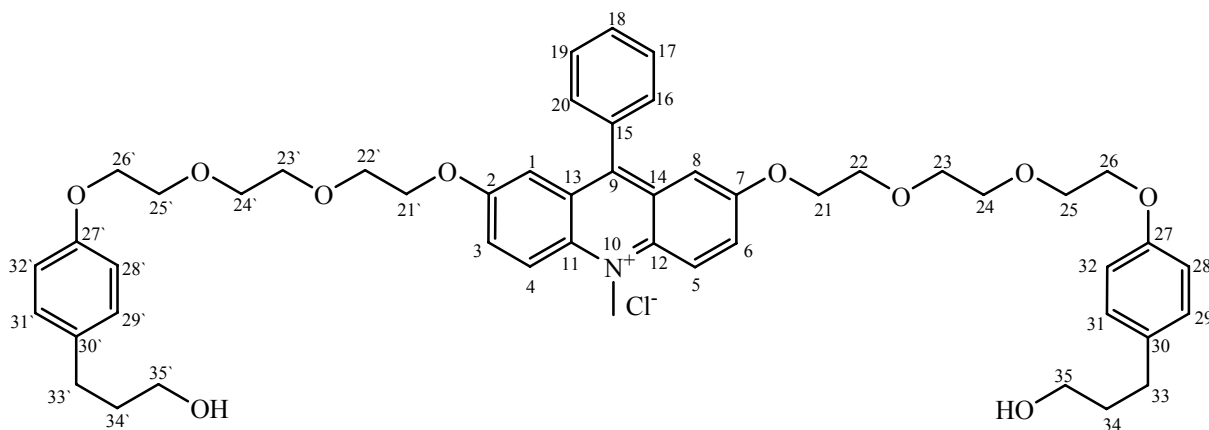
UV-Vis-Spektrum:

λ_{Max} (Acetonitril) = 274 nm, 392 nm

λ_{Max} (Ethanol) = 276 nm, 395 nm

λ_{Max} (Isopropanol) = 276 nm, 396 nm

2,7-Bis-{2-[2-(2-phenyloxy-(4-prop-1-ol)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-9-phenyl-acridinium Chlorid (55)



0.16 g (6.58 mmol, 5 eq) Magnesiumspäne wurden mit einigen Körnchen Iod unter Argonatmosphäre vorgelegt. Dann wurden 1.0 g (6.58 mmol, 5 eq) Brombenzol in 10 ml absolutem THF gelöst und so zu den Magnesiumspänen zugetropft, dass das THF kontinuierlich siedete. Nachdem das ganze Magnesium gelöst war, wurden 1.0 g (1.31 mmol, 1 eq) 2,7-Bis-{2-[2-(2-phenyloxy-(4-prop-1-ol)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-acridin-9-on **54** in 30 ml THF gelöst und ebenfalls zu dem

Reaktionsgemisch getropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h am Rückfluss gekocht, wobei der Verlauf der Reaktion mittels DC verfolgt wurde. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die Substanz wurde chromatographisch gereinigt. (SiO_2 , Methanol/Wasser/ $\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{ges.wässrig}}$ 20/6/0.1 $R_f = 0.45$). Die Fraktionen wurden gesammelt, das Laufmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zum Entfernen des mit den Produkten zurückbleibenden Ammoniumchlorides wurde der getrocknete Rückstand mit Acetonitril aufgenommen, das Ammoniumchlorid abfiltriert und reichlich mit Acetonitril gewaschen, welches danach im Vakuum entfernt wurde. Es bleibt 0.8 g (0.93 mmol, 71 %) des gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8.71 (d, $J = 9.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,5}$), 7.85 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,6}$), 7.61 (m, 3H, $\text{H}_{17,18,19}$), 7.27 (m, 2H, $\text{H}_{16,20}$), 6.92 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{28,28',32,32'}$), 6.68 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H, $\text{H}_{1,8}$), 6.63 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{29,29',31,31'}$), 5.03 (s, 3H, N- CH_3), 3.9 (m, 8H, $\text{H}_{21,21',26,26'}$), 3.75 (m, 8H, $\text{H}_{22,22',25,25'}$), 3.62 (s, 8H, $\text{H}_{23,23',24,24'}$), 3.52 (t, $J = 6.4$ Hz, 4H, $\text{H}_{35,35'}$), 3.10 (s, 2H, OH), 2.46 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, $\text{H}_{33,33'}$), 1.80 (p, $J = 6.4$ Hz, 4H, $\text{H}_{34,34'}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 158.0 (C_q , $\text{C}_{2,7}$), 156.7 (C_q , $\text{C}_{27,27'}$), 154.5 (C_q , C_{15}), 136.5 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 134.5 (C_q , C_9), 133.6 (C_q , $\text{C}_{30,30'}$), 131.4 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 130.3 (CH, $\text{C}_{17,18,19}$), 129.4 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 129.2 (CH, $\text{C}_{28,28',32,32'}$), 127.8 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 121.0 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 114.4 (CH, $\text{C}_{29,29',31,31'}$), 105.8 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 70.8 (CH_2 , $\text{C}_{23,23',24,24'}$), 69.7, 69.1 (CH_2 , $\text{C}_{22,22',25,25'}$), 68.1, 67.4 (CH_2 , $\text{C}_{21,21',26,26'}$), 61.6 (CH_2 , $\text{C}_{35,35'}$), 40.1 (CH_3 , N- CH_3), 34.4 (CH_2 , $\text{C}_{33,33'}$), C 31.1 (CH_2 , $\text{C}_{34,34'}$).

Massenspektrum ITMS + pESI m/z : $[\text{M}^+]^+$ ber.: 869.3906 gef.: 869.3900

Elementaranalyse:

$\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{ClNO}_{10}$ (856.43 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 68.72 H: 6.83 N: 1.46 Cl: 4.14
gef.: C: 68.45 H: 6.75 N: 1.46 Cl: 4.30

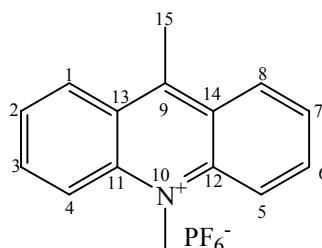
Schmelzpunkt: 64-69 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 277 nm, 396 nm

ϵ_{277} (Acetonitril) = 13000

ϵ_{397} (Acetonitril) = 53000

9,10-Dimethyl-acridinium Chlorid (104)

0.15 g (6.2 mmol, 2.5 eq) Magnesiumspäne wurden mit einigen Körnchen Iod unter Argonatmosphäre vorgelegt. Dann wurden 0.9 g (6.2 mmol, 2.5 eq) Methyljodid in 10 ml absolutem Diethylether gelöst und zu den Magnesiumspänen zugetropft, dass das Diethylether kontinuierlich siedete. Nachdem Magnesium gelöst war, wurden 0.53 g (2.5 mmol, 1 eq) 10-Methyl-acridin-9-on **46** in 80 ml Diethylether gelöst und ebenfalls zu dem Reaktionsgemisch getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h am 40 °C gekocht, wobei der Verlauf der Reaktion mittels DC (SiO_2 , $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{ges. wässrig}}$ 20/6/0.1, $R_f = 0.25$) verfolgt wurde. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und die Substanz wurde chromatographisch gereinigt. Die Fraktionen wurden gesammelt, das Laufmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Zum Entfernen des mit den Produkten zurückbleibenden Ammoniumchlorides wurde der getrocknete Rückstand mit Acetonitril aufgenommen, das Ammoniumchlorid abfiltriert und reichlich mit Acetonitril gewaschen, welches danach im Vakuum entfernt wurde. Das Acridinium Chlorid wurde in Wasser gelöst, dazu wurde NH_4PF_6 zugegeben. Das Acridinium Hexafluorophosphat fällt sofort als gelber Feststoff aus. Es wurde abfiltriert mit Wasser reichlich gewaschen und an der Tonkachel getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 8.78 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,5}$), 8.52 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{1,8}$), 8.35 (txd, $J = 9.0$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,7}$), 7.97 (txd, $J = 8.3$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,6}$), 7.71 (s, 3H, N- CH_3), 3.46 (s, 3H, H_{15}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): 162.9 (C_q , C_9), 142.4 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 140.1 (CH, $\text{C}_{2,7}$), 129.7 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 129.0 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 127.6 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 120.3 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 40.1 (CH_3 , N- CH_3), 17.8 (CH_3 , C_{15}).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{NP}$ (353.24 g·mol $^{-1}$): ber.: C: 51.00 H: 3.99 N: 3.97

gef.: C: 51.71 H: 4.36 N: 4.53

Schmelzpunkt: 245-250 °C

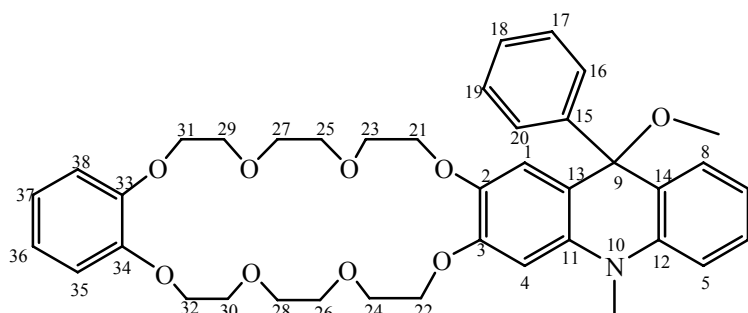
λ_{Max} (Acetonitril) = 261 nm, 358 nm, 402 nm

9.6 Synthesen der Acridanderivaten

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von (2,3-(10-Methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] (95), (2,7-(10-Methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] (93a)

0.2 g (0.266 mmol) Kronenether mit Acridiniumeinheit **76a** oder **87a** wurden in 40 ml Methanol gelöst und mit 25 % methanolischer Lösung von Tetraethylammonium Hydroxid bis zur Farbumschlag titriert. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Methanol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, reichlich mit Chloroform gewaschen. Der Fortgang wurde so lange wiederholt, bis eine klare Chloroformlösung erhalten wurde, die eingengt wurde und der zurückbleibende Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Diese Umsetzung verläuft quantitativ ab.

(2,3-10-Methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan)(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] (95)



¹H-NMR (CDCl₃): 7.23 (m, 5H, H_{6,8,16,18,20}), 7.08 (t, J = 7.2 Hz, 2H, H_{17,19}), 6.84 (s, 6H, H_{5,7,35,36,37,38}), 6.74 (s, 1H, H₁), 6.66 (s, 1H, H₄), 4.18 (m, 2H, H₂₂), 4.04 (m, 6H, H_{21,31,32}), 3.81 (m, 2H, H₂₄), 3.75 (m, 6H, H_{23,29,30}), 3.67 (s, 8H, H_{25,26,27,28}), 3.45 (s, 3H, N-CH₃), 2.90 (s, 3H, -O-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 150.7 (C_q, C_{33,34}), 145.4 (C_q, C₃), 143.1 (C_q, C₁₅), 142.4 (C_q, C₂), 140.8 (C_q, C₁₂), 134.9 (C_q, C₁₁), 128.2 (CH, C₆), 127.6 (CH, C_{19,17}), 126.6 (CH, C_{16,20}), 126.1 (CH, C₁₈), 125.8 (C_q, C₁₄), 124.0 (C_q, C₁₃), 121.6 (CH, C_{35,38}), 121.4 (CH, C₇), 119.9 (CH, C₅), 118.7 (C_q, C), 115.5 (CH, C₈), 114.9 (CH, C_{36,37}), 112.1 (CH, C₄), 97.2 (C_q, C₉), 71.3, 70.8, 70.7, 69.9, 69.7, 68.8 (CH₂, C_{21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32}), 56.1 (CH₃, -O-CH₃), 33.7 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum: ITMS + pNSI m/z: [M + H]⁺ ber.: 688.3480 gef.: 688.3478; [M + H⁺ + Na]⁺ ber.: 355.6686, gef.: 355.6684.

Elementaranalyse:

$C_{40}H_{49}NO_9$ (687.82 g·mol⁻¹): ber.: C: 69.85 H: 7.18 N: 2.04

gef.: C: 66.90 H: 6.83 N: 2.09

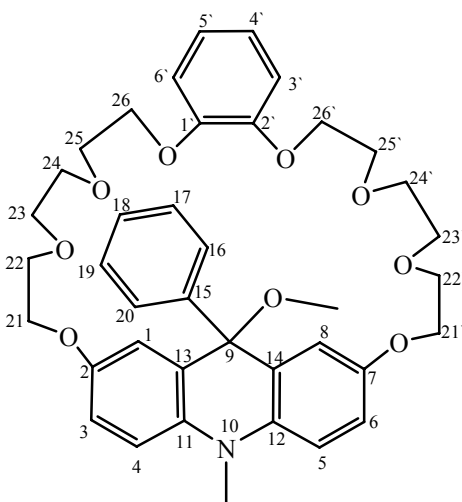
Schmelzpunkt: 47-50 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{Max.}$ (Acetonitril) = 279 nm

$\lambda_{Max.}$ (1-Propanol) = 278 nm

ϵ_{278} (1-Propanol) = 29000

(2,7-(10-Methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] (93a)

¹H-NMR (CDCl₃): 7.31 (d, J = 7.5 Hz, 2H, H_{16,20}), 7.25 (s, 2H, H_{1,8}), 7.23 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H_{17,19}), 7.10 (d, J = 7.1 Hz, 1H, H₁₈), 7.02 (d, J = 1.5 Hz, 2H, H_{3,6}), 6.87 (s, 6H, H_{4,5,3',4',5',6'}), 4.10 (m, 8H, H_{21,21',26,26'}), 3.76 (t, J = 6.0 Hz, 4H, H_{22,22'}), 3.68 (m, 4H, H_{25,25'}), 3.65 (m, 8H, H_{23,23',24,24'}), 3.36 (s, 3H, N-CH₃), 3.05 (s, 3H, -O-CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 152.0 (C_q, C_{1',2'}), 148.8 (C_q, C_{2,7}), 136.1 (C_q, C_{11,12}), 135.1 (C_q, C₁₅), 127.8 (CH, C_{19,17}), 126.4 (CH, C_{16,20}), 126.0 (CH, C₁₈), 124.6 (CH, C_{3',6'}), 121.3 (C_q, C_{13,14}), 116.9 (CH, C_{3,6}), 115.8 (CH, C_{1,8}), 114.3 (CH, C_{4',5'}), 112.9 (CH, C_{4,5}), 100.8 (C_q, C₉), 70.7 (CH₂, C_{23,23',24,24'}), 69.7, 69.5 (CH₂, C_{22,22',25,25'}), 68.9 (CH₂, C_{26,26'}), 68.1 (CH₂, C_{21,21'}), 51.3 (CH₃, -O-CH₃), 33.4 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum: ITMS + pNSI m/z: [M + H⁺ + Na⁺]⁺² ber.: 355.6686 gef.: 347.6684.

Elementaranalyse:

$C_{40}H_{49}NO_9$ ($687.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 69.85 H: 7.18 N: 2.04

gef.: C: 69.25 H: 6.21 N: 2.77

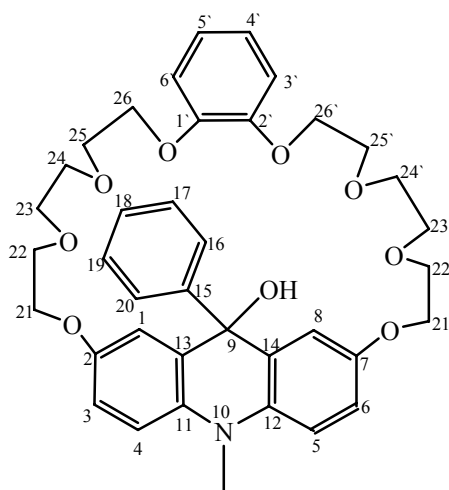
Schmelzpunkt: 68-73 °C

UV-Vis-Spektrum

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 278 nm

$\lambda_{\text{Max.}}$ (2-Propanol) = 278 nm

$\lambda_{\text{Max.}}$ (1-Propanol) = 277 nm

(2,7-(10-Methyl-9-phenyl-9-hydroxy-acridan))(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] (93b)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.29 (d, $J = 7.53 \text{ Hz}$, 2H, $H_{16,20}$), 7.18 (s, 2H, $H_{1,8}$), 7.14 (t, $J = 7.92 \text{ Hz}$, 2H, $H_{17,19}$), 7.10 (d, $J = 7.14 \text{ Hz}$, 1H, H_{18}), 6.89 (d, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, $H_{3,6}$), 6.87 (s, 6H, $H_{4,5,3',4',5',6'}$), 4.03 (t, $J = 4.89 \text{ Hz}$, 4H, $H_{21,21'}$), 3.96 (t, $J = 5.28 \text{ Hz}$, 4H, $H_{26,26'}$), 3.56 (m, 8H, $H_{22,22',25,25'}$), 3.65 (s, 8H, $H_{23,23',24,24'}$), 3.26 (s, 3H, N- CH_3), 2.90 (s, 1H, -OH).

Massenspektrum: ITMS + pNSI m/z : $[(M + H^+)]^+$ ber.: 674.3323 gef.: 674.3326

Schmelzpunkt: 64-70 °C

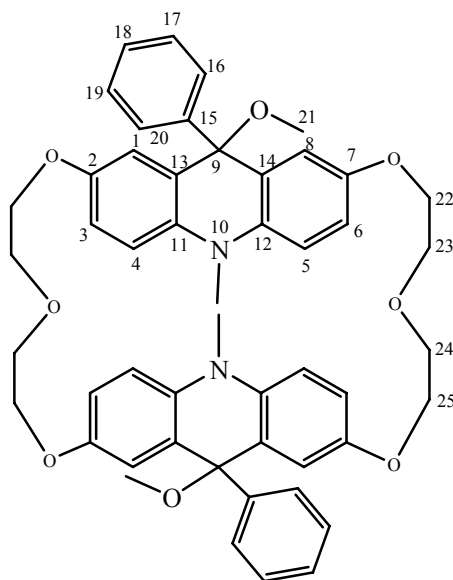
UV-Vis-Spektrum

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 279 nm

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Bis-2,7(-10-methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan)-[28]-Krone[6] (91) und Bis-2,7(-10-methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan)-[34]-Krone[8] (92)

0.3 mmol Kronenether **85** bzw. **86** wurden in 40 ml Methanol gelöst und mit methanolischen Lösung von Natriummethoxid bis zur Farbumschlag titriert und bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Methanol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, reichlich mit Chloroform gewaschen. Der Fortgang wurde so lange wiederholt, bis man eine klare Chloroformlösung erhalten hat, die am Rotationsverdampfer eingeeengt und im Vakuum getrocknet wurde. Diese Umsetzung verläuft quantitativ ab.

Bis-2,7(-10-methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan)-[28]-Krone[6] (91)



¹H-NMR (CDCl₃): 7.44-7.01 (m, 12 H, H_{1,3,4,5,6,8}), 7.83 (m, 10H, H_{16,17,18,19,20}), 4.08 (m, 8H, H_{22,25}), 3.72 (m, 8H, H_{23,24}), 3.40 (s, 6H, N-CH₃), 3.00 (s, 6H, O-CH₃).

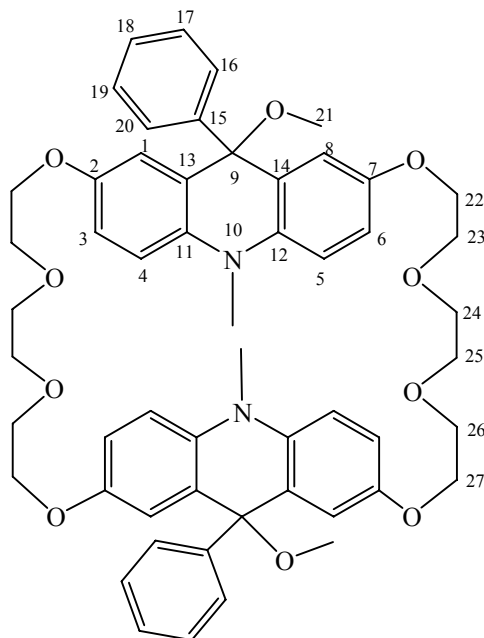
¹³C-NMR (CDCl₃): 152.9 (C_q, C_{2,7}), 144.2 (C_q, C₁₅), 141.8 (C_q, C_{11,12}), 135.7 (C_q, C_{13,14}), 127.8 (CH, C_{19,17}), 127.6 (CH, C_{16,20}), 125.7 (CH, C₁₈), 116.8 (CH, C_{3,6}), 115.8 (CH, C_{1,8}), 113.0 (CH, C_{4,5}), 79.8 (C_q, C₉), 70.5 (CH₂, C_{23,24}), 68.7 (CH₂, C_{22,25}), 51.5 (CH₃, -O-CH₃), 33.4 (CH₃, N-CH₃).

Massenspektrum: C₅₀H₅₀N₂O₈ (806.94 g·mol⁻¹), FTMS + pESI, m/z: ber.: [M + 2H]²⁺ 405.1856 gef.: 405.2833

Schmelzpunkt: 152 -160 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (1-Propanol) = 278 nm

Bis-2,7-(10-methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan)-[51]-Krone[12] (92)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.24-6.96 (m, 12 H, $\text{H}_{1,3,4,5,6,8}$), 7.65 (m, 10H, $\text{H}_{16,17,18,19,20}$), 4.05 (m, 8H, $\text{H}_{22,27}$), 3.77 (m, 8H, $\text{H}_{23,26}$), 3.65 (m, 8H, $\text{H}_{22,25}$), 3.38 (s, 3H, N- CH_3), 3.34 (s, 3H, N- CH_3) 2.94 (s, 3H, C_{21}), 2.89 (s, 3H, C_{21}).

(CD_3CN): 7.15 (m, 8H, $\text{H}_{1,3,6,8}$), 7.02 (d, 4H, $\text{H}_{4,5}$), 6.89 (m, 6H, $\text{H}_{17,18,19}$), 6.80 (m, 4H, $\text{H}_{16,20}$), 3.97 (m, 8H, $\text{H}_{22,27}$), 3.67 (m, 8H, $\text{H}_{22,25}$), 3.57 (m, 8H, $\text{H}_{22,25}$), 3.42, 3.35 (2xs, 6H, N- CH_3), 2.98, 2.90 (2xs, 6H, O- CH_3).

(Toluol- d_8): 7.26-6.49 (m, 22 H, $\text{H}_{1,3,4,5,6,8,16,17,18,19,20}$), 3.81 (m, 8H, $\text{H}_{22,27}$), 3.47 (m, 8H, $\text{H}_{23,26}$), 3.35 (s, 8H, $\text{H}_{22,25}$), 3.10, 3.01 (2xs, 6H, N- CH_3), 2.93, 2.94 (2xs, 6H, -O- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 152.6 (C_q , $\text{C}_{2,7}$), 135.8 (C_q , C_{15}), 138.5 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 127.9 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 127.8 (CH, $\text{C}_{19,17}$), 125.6 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 124.8 (CH, C_{18}), 115.7 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 114.1 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 112.9 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 90.1 (C_q , C_9), 70.8 (CH_2 , $\text{C}_{23,26}$), 69.6 (CH_2 , $\text{C}_{24,25}$), 67.9 (CH_2 , $\text{C}_{22,27}$), 51.4 (CH_3 , O- CH_3), 33.5 (CH_3 , N- CH_3).

(CD_3CN): 144.2 (C_q , $\text{C}_{2,7}$), 135.7 (C_q , C_{15}), 127.8 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 127.7 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 126.3, 125.1 (CH, $\text{C}_{19,17}$), 125.0 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 124.7 (CH, C_{18}), 114.8 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 113.7 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 113.5, 113.5 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 85.8 (C_q , C_9), 70.3 (CH_2 , $\text{C}_{23,26}$), 69.3 (CH_2 , $\text{C}_{24,25}$), 67.9 (CH_2 , $\text{C}_{22,27}$), 50.7 (CH_3 , -O- CH_3), 33.0 (CH_3 , N- CH_3).

Massenspektrum ITMS +pNSI, $\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (927.13 g·mol $^{-1}$) ber.: $[\text{M}+\text{H}]^+$ 927.4790, gef.: 927.4786

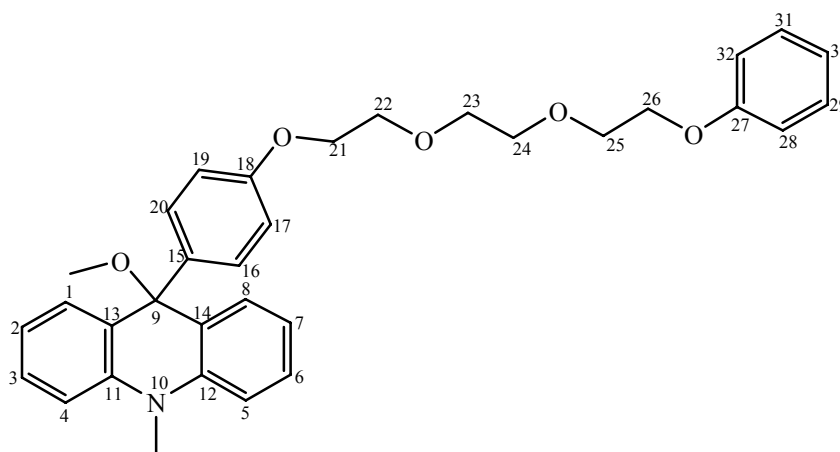
Schmelzpunkt: 160-165°C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 287 nm, 352 nm

$\lambda_{\text{Max.}}$ (1-Propanol) = 278 nm

10-Methyl-9-(4-{2-[2-(2-phenoxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-phenyl)-9,10-dihydro-acridin-9-ol (62)



0.5 g (0.94 mmol) Acridinium Salz **61** wurde in 5 ml Acetonitril und 0.5 ml Methanol gelöst, dazu wurde die Spatelspitze von NaHCO_3 zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Dabei kommt es zum Farbumschlag. NaHCO_3 wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde komplett einrotiert und der Feststoff wurde an der Vakuum Pumpe getrocknet. Man erhält quantitativ das Acridan.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.32 (m, 5H, $\text{H}_{16,20,29,30,31}$), 7.24 (m, 2H, $\text{H}_{3,6}$), 6.99 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{4,5}$), 6.92 (m, 4H, $\text{H}_{17,19,28,32}$), 6.74 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,7}$), 6.71 (dxd, $J = 1.5$ Hz, $J = 7.9$ Hz, 2H, $\text{H}_{1,8}$), 4.15 (m, 4H, $\text{H}_{21,26}$), 3.88 (m, 4H, $\text{H}_{22,25}$), 3.77 (s, 4H, $\text{H}_{23,24}$), 3.48 (s, 3H, N-CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 141.6 (C_q , $\text{C}_{18,27}$), 135.0 (C_q , C_{15}), 130.8 (CH, $\text{C}_{16,20,29,31}$), 130.7 (CH, C_{30}), 129.4 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 128.3 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 126.3 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 120.5 (CH, $\text{C}_{2,7}$), 114.6 (CH, $\text{C}_{17,19,28,32}$), 114.0 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 112.4 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 79.8 (C_q , C_9), 70.9 (CH_2 , $\text{C}_{21,26}$), 67.3 (CH_2 , $\text{C}_{22,25}$), 67.4 (CH_2 , $\text{C}_{23,24}$), 51.3 (CH_3 , $-\text{O-CH}_3$), 33.7 (CH_3 , N-CH_3).

Massenspektrum $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{NO}_5$ (525.63 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), ITMS + p ESI m/z : ber.: 548.2407 [$\text{M} + \text{Na}^+$] $^+$, gef.: 548.2414; [$\text{M} - \text{MeO}$] $^+$ ber.: 494.2326, gef.: 494.2328.

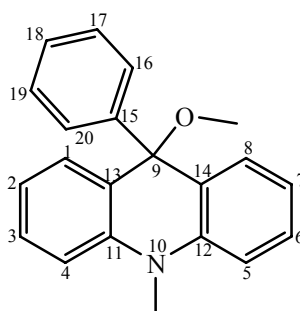
Schmelzpunkt: 54- 60 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 282 nm

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 10-Methyl-9-methoxy-9-phenylacridan (24b), 2,3-Dimethoxy-10-methyl-9-methoxy-9-phenylacridan (124) und 2,7-Dimethoxy-10-methyl-9-methoxy-9-phenylacridan (125)

0.3 mmol Acridinium Chlorid **25c**, **122** oder **123** wurden in 40 ml Methanol gelöst und mit der methanolischen Natriummethanolatlösung bis zum Farbumschlag titriert und bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Dabei war eine Trübung der orangen Lösung zu beobachten. Methanol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Filtrat einrotiert. Der Fortgang wurde solange wiederholt, bis man eine klare Chloroformlösung erhalten hat. Diese Umsetzung verläuft nahezu quantitativ ab, weshalb keine Ausbeute bestimmt wurde.

10-Methyl-9-methoxy-9-phenylacridan (24b)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.32 (m, 2H, $\text{H}_{16,20}$), 7.29 (dxd, $J = 7.5 \text{ Hz}$, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{1,8}$), 7.26 (m, 2H, $\text{H}_{3,6}$), 7.21 (m, 2H, $\text{H}_{17,19}$), 7.12 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, H_{18}), 7.04 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{4,5}$), 6.91 (txd, $J = 1.1 \text{ Hz}$, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{2,7}$), 3.53 (s, 3H, -N- CH_3), 2.98 (s, 3H, -O- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 149.5 (C_q , C_{15}), 140.9 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 129.4 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 128.4 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 127.7 (CH, $\text{C}_{17,19}$), 126.3 (CH, C_{18}), 126.2 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 124.4 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 120.2 (CH, $\text{C}_{2,7}$), 112.2 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 78.5 (C_q , C_9), 51.1 (CH_3 , -O- CH_3), 33.5 (CH_3 , N- CH_3).

Massenspektrum HRP +EI m/z: [M] ber.: 301.1467 gef.: 301.1466

Elementaranalyse:

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}$ (301.38 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 83.69 H: 6.35 N: 4.65.

gef.: C: 83.29 H: 6.79 N: 4.29

Schmelzpunkt: 108-112 °C

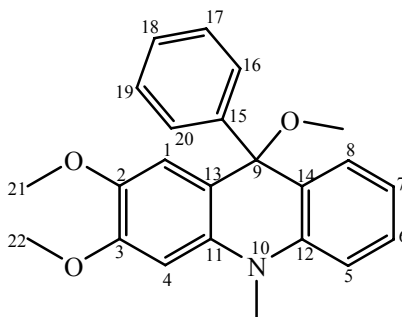
UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 285.5 nm

$\lambda_{\text{Max.}}$ (1-Propanol) = 284.5 nm

$\lambda_{\text{Max.}}$ (2-Propanol) = 285 nm

2,3-Dimethoxy-10-methyl-9-methoxy-9-phenylacridan (124)



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.32 (m, 6H, $\text{H}_7, 16, 17, 18, 19, 20$), 7.13 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H_5), 7.10 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, H_8), 6.91 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H, H_6), 6.76 (s, 1H, H_1), 6.58 (s, 1H, H_4), 3.95 (s, 3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.72 (s, 3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 3.52 (s, 3H, $\text{N}-\text{CH}_3$), 2.98 (s, 3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): 157.3 (C_q, C_2), 152.0 (C_q, C_3), 145.9 ($\text{C}_q, \text{C}_{15}$), 143.0 ($\text{C}_q, \text{C}_{12}$), 141.1 ($\text{C}_q, \text{C}_{11}$), 134.9 (CH, C_1), 129.2 (CH, C_8), 127.8 (CH, C_6), 127.7 (CH, $\text{C}_{19,17}$), 126.6 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 126.1 (CH, C_{18}), 125.7 ($\text{C}_q, \text{C}_{13,14}$), 119.9 (C_q, C_4), 118.6 (CH, C_7), 112.1 (CH, C_5), 96.5 (C_q, C_9), 56.4 ($\text{CH}_3, -\text{O}-\text{CH}_3$), 55.8 ($\text{CH}_3, -\text{O}-\text{CH}_3$), 50.9 ($\text{CH}_3, -\text{O}-\text{CH}_3$), 34.6 ($\text{CH}_3, \text{N}-\text{CH}_3$).

Elementaranalyse:

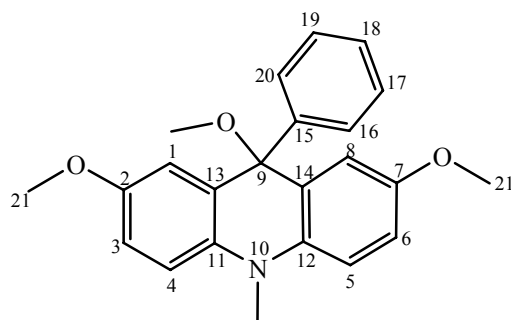
$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_3$ ($361.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 76.43 H: 6.41 N: 3.88.

gef.: C: 76.13 H: 6.01 N: 3.52

Schmelzpunkt: 84-89 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (1-Propanol) = 293 nm

2,7-Dimethoxy-10-methyl-9-methoxy-9-phenylacridan (125)

¹H-NMR (CDCl₃): 7.96 (d, J = 3.0 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.45 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.37 (dxd, J = 3.0 Hz, J = 9.4 Hz, 2H, H_{3,6}), 7.15 (m, 2H, H_{16,20}), 6.87 (m, 3H, H_{17,18,19}), 3.95 (s, 6H, O-CH₃), 3.48 (s, 3H, N-CH₃), 3.00 (s, 3H, -O-CH₃).

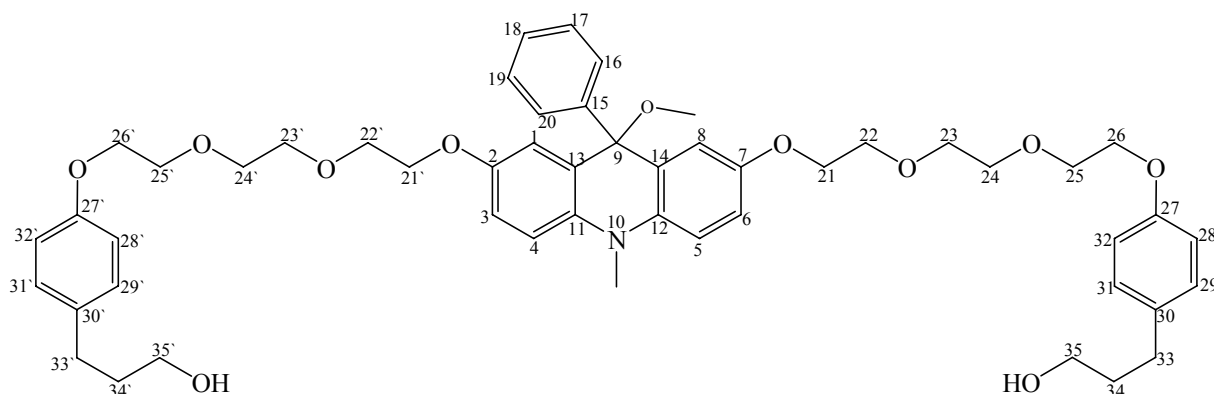
¹³C-NMR (CD₃CN): 152.1 (C_q, C_{2,7}), 149.4 (C_q, C₁₅), 135.2 (C_q, C_{11,12}), 131.2 (CH, C_{3,6}), 130.4 (CH, C_{17,18,19}), 129.0 (CH, C_{16,20}), 125.4 (C_q, C_{13,14}), 120.5 (CH, C_{4,5}), 106.2 (CH, C_{1,8}), 95.4 (C_q, C₉), 51.2 (CH₃, -O-CH₃), 41.1 (CH₃, N-CH₃).

Schmelzpunkt: 96-100 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 283 nm

2,7-Bis-{2-[2-(2-phenyloxy-(4-prop-1-ol)-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-9-phenyl-9-methoxyacridan (56)



0.2 g (0.233 mmol) Acridinium Salz **55** wurden in 40 ml Methanol gelöst und mit 25 %ige methanolischer Lösung von Tetraethylammonium Hydroxid bis zur Farbumschlag titriert und bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Methanol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, reichlich mit Chloroform gewaschen. Der Fortgang wurde so lange wiederholt, bis man eine klare Chloroformlösung erhalten hat. Die wurde eingengt und im Vakuum getrocknet. Diese Umsetzung verläuft quantitativ ab.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.28 (d, J = 7.4 Hz, 2H, H_{4,5}), 7.18 (t, J = 7.1 Hz, 2H, H_{3,6}), 7.16 (m, 6H, H_{1,8,29,29',31,31'}), 7.05 (m, 5H, H_{16,17,18,19,20}), 6.87 (m, 4H, H_{28,28',32,32'}), 4.0 (m, 8H, H_{21,21',26,26'}), 3.75 (m, 8H, H_{22,22',25,25'}), 3.67 (m, 8H, H_{23,23',24,24'}), 3.58 (m, 4H, H_{35,35'}), 3.40 (s, 3H, N-CH₃), 3.05 (s, 2H, OH), 3.01 (s, 3H, O-CH₃), 2.58 (m, 4H, H_{33,33'}), 1.80 (m, 4H, H_{34,34'}).

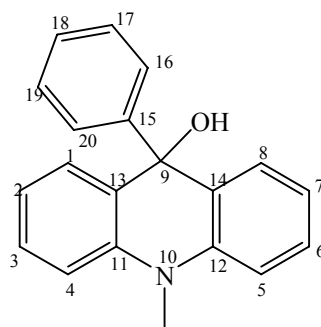
¹³C-NMR (CDCl₃): 156.9 (C_q, C_{27,27'}), 152.5 (C_q, C_{2,7}), 150.1 (C_q, C₁₅), 135.8 (C_q, C_{13,14}), 135.5 (C_q, C_{30,30'}), 129.3 (C_q, C_{11,12}), 127.8 (CH, C_{29,29',31,31'}), 126.3 (CH, C_{3,6}), 125.8 (CH, C_{1,8}), 125.0 (CH, C_{4,5}), 115.8 (CH, C_{17,18,19}), 114.3 (CH, C_{28,28',32,32'}), 113.0 (CH, C_{16,20}), 79.0 (C_q, C₉), 70.8 (CH₂, C_{23,23',24,24'}), 69.8 (CH₂, C_{22,22',25,25'}), 67.8 (CH₂, C_{21,21'}), 67.4 (CH₂, C_{26,26'}), 61.9 (CH₂, C_{35,35'}), 51.2 (CH₃, O-CH₃), 34.3 (CH₂, C_{33,33'}), 33.6 (CH₃, N-CH₃), 31.1 (CH₂, C_{34,34'}).

Elementaranalyse:

C₅₀H₆₁NO₁₁ (852.02 g·mol⁻¹): ber.: C: 70.48 H: 7.22 N: 1.64

gef.: C: 70.10 H: 7.50 N: 1.50

Schmelzpunkt: 75-82 °C

UV-Vis-Spektrum: $\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 278 nm ϵ_{277} (Acetonitril) = 21000**10-Methyl-9-hydroxy-9-phenylacridan (24b)**

Das Acridinium Salz **25c** wurde in Chloroform gelöst, dazu wurde die 20 % wässrige Tetraethylammonium Hydroxid Lösung bis zum Farbumschlag titriert. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde komplett einrotiert und mit Chloroform aufgenommen, abfiltriert und bis zu Trockne einrotiert. Der Fortgang wurde solange wiederholt, bis man eine klare Chloroformlösung erhalten hat.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.46 (dxd, $J = 7.5$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{1,8}$), 7.24 (m, 4H, $\text{H}_{3,6,17,19}$), 7.10 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, H_{18}), 7.00 (d, $J = 8.3$ Hz, $\text{H}_{16,20}$), 6.95 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,7}$), 6.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,6}$), 3.45 (s, 3H, N- CH_3), 2.54 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 147.1 (C_q , C_{15}), 140.7 (C_q , $\text{C}_{13,14}$), 129.2 (CH, $\text{C}_{1,8}$), 126.8 (CH, $\text{C}_{3,6}$), 127.7 (CH, $\text{C}_{17,19}$), 126.2 (CH, C_{18}), 126.0 (CH, $\text{C}_{16,20}$), 125.2 (C_q , $\text{C}_{11,12}$), 120.1 (CH, $\text{C}_{2,7}$), 112.2 (CH, $\text{C}_{4,5}$), 80.1 (C_q , C_9), 33.5 (CH_3 , N- CH_3).

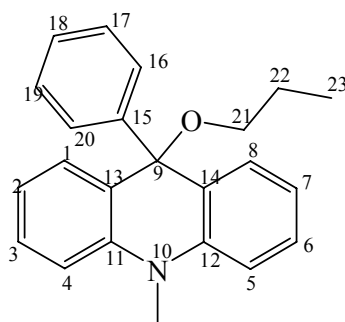
Elementaranalyse:

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}$ ($287.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 83.59 H: 5.96 N: 4.87

gef.: C: 83.07 H: 5.79 N: 4.29

Schmelzpunkt: 92-96°C

UV-Vis-Spektrum: $\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 285 nm

10-Methyl-9-phenyl-9-propoxyacridan (115)

0.2 g (0.66 mmol) 10-Methyl-9-methoxy-9-phenylacridan **24b** wurden in 1-Propanol 20 min bei 350 nm bestrahlt in einer Bestrahlungsapparatur. Danach wurde das Lösungsmittel einrotiert. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet. Diese Umsetzung verläuft quantitativ ab.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.32 (m, 2H, H_{16,20}), 7.30 (dxd, J = 1.5 Hz, J = 7.5 Hz, 2H, H_{1,8}), 7.23 (m, 2H, H_{3,6}), 7.18 (m, 2H, H_{17,19}), 7.12 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₁₈), 7.02 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H_{4,5}), 6.91 (txd, J = 7.5 Hz, J = 1.1 Hz, 2H, H_{2,7}), 3.51 (s, 3H, N-CH₃), 2.97 (t, J = 6.8 Hz, 2H, H₂₁), 1.57 (sx, J = 6.8 Hz, 2H, H₂₂), 0.89 (t, J = 7.5 Hz, 3H, H₂₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): 150.6 (C_q, C_{13,14}), 140.7 (C_q, C₁₅), 129.4 (CH, C_{1,8}), 128.2 (CH, C_{3,6}), 127.7 (CH, C_{17,19}), 126.0 (CH, C₁₈), 125.9 (CH, C_{16,20}), 125.0 (C_q, C_{11,12}), 120.1 (CH, C_{2,7}), 112.1 (CH, C_{4,5}), 80.1 (C_q, C₉), 64.6 (CH₂, C₂₁), 33.4 (CH₃, N-CH₃), 23.3 (CH₂, C₂₂), 10.9 (CH₃, C₂₃).

Elementaranalyse:

C₂₃H₂₃NO (329.43 g·mol⁻¹): ber.: C: 83.85 H: 7.04 N: 4.25

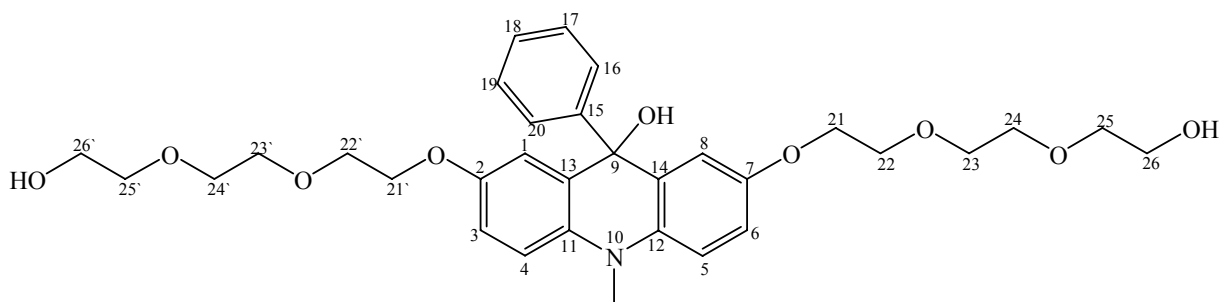
gef.: C: 83.49 H: 7.35 N: 4.20

Schmelzpunkt: 68-73 °C

UV-Vis-Spektrum:

λ_{Max.} (Acetonitril) = 278 nm

**2,7-Bis-{2-[2-(2-hydroxy-ethoxy)-ethoxy]-ethoxy}-10-methyl-9-phenyl-9,10-dihydro-acridin-9-ol
(50)**



0.5 g (0.83 mmol) Acridinium Chlorid **49** wurden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 20 %ige wässriger Lösung von Tetraethylammonium Hydroxid bis zum Farbumschlag titriert und bei Raumtemperatur eine Stunde gerührt. Um die anorganische Reste abzutrennen wurde die Reaktionslösung mit 50 ml Dichlormethan verdünnt und 3-mal mit 60 ml Wasser gewaschen. Dichlormethan wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet. Diese Umsetzung verläuft nahezu quantitativ ab, weshalb keine Ausbeute bestimmt wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): 7.28 (d, 2H, J = 6.8 Hz, H_{4,5}), 7.10 (m, 4H, H_{3,6,17,19}), 6.98 (m, 1H, H₁₈), 6.78 (m, 4H, H_{1,8,16,20}), 3.87 (m, 4H, H_{21,21'}), 3.54 (m, 20H, H_{22,22',23,23',24,24',25,25',26,26'}), 3.34 (s, 3H, N-CH₃), 3.15 (s, 3H, O-CH₃).

¹³C-NMR (CD₃OD): 153.0 (C_q, C_{2,7}), 146.8 (C_q, C₁₅), 135.5 (C_q, C_{13,14}), 129.6 (C_q, C_{11,12}), 126.2 (CH, C_{3,6}), 125.4 (CH, C_{4,5}), 124.6 (C_q, C₉), 118.5 (CH, C₁₈), 115.8 (CH, C_{17,19}), 113.0 (CH, C_{1,8}), 112.6 (CH, C_{16,20}), 72.4 (CH₂, C_{24,24'}), 70.4 (CH₂, C_{25,25'}), 70.3 (CH₂, C_{23,23'}), 67.9 (CH₂, C_{21,21'}), 67.65 (CH₂, C_{22,22'}), 61.6 (CH₂, C_{26,26'}), 33.6 (CH₃, N-CH₃).

Elementaranalyse:

C₃₂H₄₁NO₉ (583.66 g·mol⁻¹): ber.: C: 65.85 H: 7.08 N: 2.40

gef.: C: 64.89 H: 7.45 N: 2.49

Schmelzpunkt: 69-72 °C

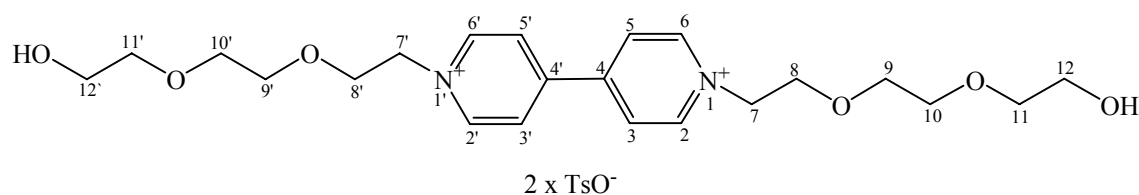
UV-Vis-Spektrum:

λ_{Max.} (Acetonitril) = 290 nm, 352 nm

λ_{Max.} (2-Propanol) = 290 nm, 357 nm

9.7. Synthesen der Akzeptorfäden

Bis-2-(2-ethoxy-ethoxy)-ethanol-bipyridinium Bistosylat (96)



1 g (6.4 mmol, 1 eq) Bipyridin wurde mit 3.89 g (12.8 mmol, 2 eq) Triethylenglykolmonotosylat **45** bei 150 °C 48 h erwärmt. Anschließend wurde mit Wasser aufgenommen und 5-mal mit Ether extrahiert. Das Wasser wurde einrotiert und das entstandene farblose Öl im Vakuum getrocknet. Man erhält 4.7 g (6.1 mmol, 95 %) reiner Substanz.

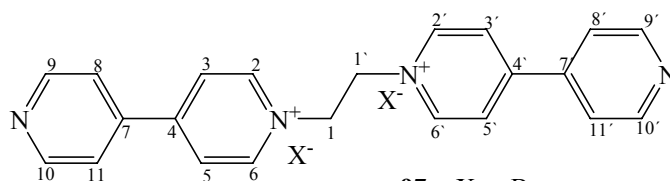
¹H-NMR (D₂O): 8.84 (d, J = 6.8 Hz, 4H, H_{2,2',6,6'}), 8.24 (d, J = 6.8 Hz, 1H, H_{3,3',5,5'}), 7.37 (d, J = 8.3 Hz, 4H, Tosyl), 7.04 (d, J = 8.3 Hz, 4H, Tosyl), 4.66 (t, J = 4.9 Hz, 4H, H_{7,7'}), 3.84 (t, J = 4.9 Hz, 4H, H_{8,8'}), 3.43 (m, 12H, H_{9,9',10,10',11,11'}), 3.34 (m, 4H, H_{12,12'}), 2.10 (s, 6H, Tosyl-CH₃).

¹³C-NMR (D₂O): 149.7 (C_q, C_{4,4'}), 146.8 (CH, C_{2,2',6,6'}), 142.8 (C_q, C_{Tos.}), 139.7 (C_q, C_{Tos.}), 129.4 (CH, C_{Tos.}), 125.1 (CH, C_{3,3',5,5'}), 123.5 (CH, C_{Tos.}), 72.7 (CH₂, C_{11,11'}), 69.0 (CH₂, C_{9,9'}), 68.2 (CH₂, C_{10,10'}), 67.8 (CH₂, C_{8,8'}), 61.2 (CH₂, C_{7,7'}), 59.1 (CH₂, C_{12,12'}), 20.8 (CH₃, Tosyl-CH₃).

Elementaranalyse:

C₃₇H₅₂N₂O₁₂S₂ x 2H₂O (816.97 g·mol⁻¹): ber.: C: 54.77 H: 6.85 N: 3.42 S: 7.83

gef.: C: 54.77 H: 6.39 N: 3.54 S: 7.83

1,2-Bis(4,4'-dipyridinium)ethan dibromid (97)**97a:** $X^- = Br^-$ **97b:** $X^- = PF_6^-$ **97c:** $X^- = BF_4^-$

4 g (26 mmol, 2 eq) 4,4'-Bipyridin wurden mit 2.4 g (13 mmol) 1,2-Dibromethan in 250 ml Acetonitril 24 h unter Rückfluss gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 50 ml Wasser aufgenommen und mit Ether 4-mal extrahiert. Das Wasser wurde auf die Hälfte einrotiert, nach längeren stehen fällt das 3.9 g (7.8 mmol, 30 %) Produkt aus. Die PF_6^- - oder BF_4^- -Salze wurden aus wässriger Lösung der Bromidsalze durch Zugabe von NH_4PF_6 oder $NaBF_4$ ausgefällt und aus dem Wasser umkristallisiert.

97a:

1H -NMR (D_2O): 8.91 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, $H_{2,2',6,6'}$), 8.67 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $H_{8,8',11,11'}$), 8.39 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, $H_{3,3',5,5'}$), 7.82 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $H_{9,9',10,10'}$), 5.32 (s, 4H, $H_{1,1'}$).

97b:

1H -NMR (CD_3CN): 8.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H, $H_{2,2',6,6'}$), 8.32 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $H_{11,11',8,8'}$), 8.44 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H, $H_{3,3',5,5'}$), 8.15 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $H_{9,9',10,10'}$), 5.20 (s, 4H, $H_{1,1'}$).

97c:

1H -NMR (CD_3NO_2): 9.00 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $H_{2,2',6,6'}$), 8.85 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H, $H_{8,8',11,11'}$), 8.52 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $H_{3,3',5,5'}$), 7.88 (d, $J = 5.6$ Hz, 4H, $H_{9,9',10,10'}$), 5.47 (s, 4H, $H_{1,1'}$).

^{13}C -NMR (D_2O): 155.9 (C_q , $C_{7,7'}$), 150.4 (CH, $C_{8,8',11,11'}$), 145.6 (CH, $C_{2,2',6,6'}$), 142.4 (C_q , $C_{4,4'}$), 127.2 (CH, $C_{3,3',5,5'}$), 122.9 (CH, $C_{9,9',10,10'}$), 60.0 (CH_2 , $C_{1,1'}$).

Elementaranalyse:

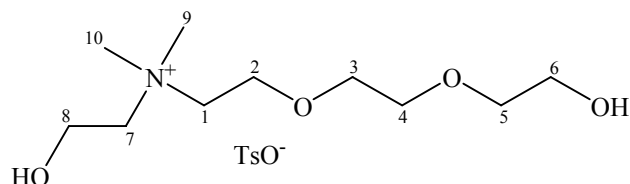
$C_{22}H_{20}Br_2N_4$ (500.22 g·mol $^{-1}$): ber.: C: 52.82 H: 4.03 N: 11.20 Br: 31.95

gef.: C: 52.93 H: 4.28 N: 11.31 Br: 31.40

Schmelzpunkt: >360 °C

UV-Vis-Spektrum:

$\lambda_{\text{Max.}}$ (Acetonitril) = 270 nm

N,N-Dimethyl-N-(ethyl-2-ol)-N-{2-[2-(ethoxy-2-ol)-ethoxy]-ethyl}-ammonium Tosylat (98)

1.11 g (12 mmol, 1 eq) N,N-Dimethylethanol wurde mit 3.8 g (12 mmol, 1 eq) Triethylenglykolmonotosylat **45** bei 100 °C 48 h erwärmt. Anschließend wurde mit Wasser aufgenommen und 3-mal mit Dichlormethan extrahiert. Das Wasser wurde einrotiert und das entstandene farblose Öl im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.48 g (11.4 mmol, 95 %).

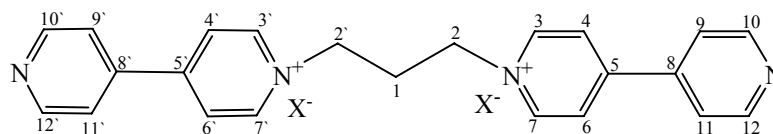
$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 7.66 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Tosyl), 7.35 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Tosyl), 4.01 (m, 2H, H_7), 3.94 (m, 2H, H_1), 3.63 (m, 6H, $\text{H}_{3,4,5}$), 3.61 (m, 4H, $\text{H}_{2,6}$), 3.55 (m, 2H, H_8), 3.18 (s, 6H, $\text{H}_{9,10}$), 2.18 (s, 3H, Tosyl- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): 142.8 (C_q , $\text{C}_{\text{Tos.}}$), 139.7 (C_q , $\text{C}_{\text{Tos.}}$), 129.8 (CH , $\text{C}_{\text{Tos.}}$), 125.7 (CH , $\text{C}_{\text{Tos.}}$), 72.0 (CH_2 , C_2), 69.9, 69.7 (CH_2 , $\text{C}_{3,4}$), 66.5 (CH_2 , C_8), 64.5 (CH_2 , C_6), 64.4 (CH_2 , C_1), 60.6 (CH_2 , C_5), 55.7 (CH_2 , C_7), 52.5 (CH_3 , N- CH_3), 20.8 (CH_3 , Tosyl- CH_3).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_7\text{S} \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (402.49 g·mol $^{-1}$): ber.: C: 50.68 H: 7.70 N: 3.47 S: 7.95

gef.: C: 51.06 H: 7.85 N: 3.46 S: 7.82

1,3-Bis(4,4'-dipyridinium)propan Bishexafluorosphat (99)**99a:** $X^- = Br^-$ **99b:** $X^- = PF_6^-$

4 g (26 mmol, 4 eq) 4,4'-Bipyridin wurden mit 1.3 g (6.4 mmol, 1 eq) 1,3-Dibrompropan in 50 ml DMF 2 h bei 70 °C und anschließend 24 h bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 100 ml Wasser aufgenommen und durch Zugabe von NH_4PF_6 als PF_6^- -Salz ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, reichlich mit Wasser gewaschen, auf der Tonkachel und im Vakuum getrocknet. Es entsteht 4.0 g (6.2 mmol, 96 %) einen weißen Pulver.

99a:

1H -NMR (D_2O): 9.14 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $H_{3,3',7,7'}$), 8.98 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, $H_{9,9',11,11'}$), 8.53 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $H_{10,10',12,12'}$), 8.36 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $H_{4,4',6,6'}$), 4.86 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H, $H_{2,2'}$), 2.82 (p, $J = 7.1$ Hz, 2H, H_1).

^{13}C -NMR (D_2O): 155.0 (C_q , $C_{5,5'}$), 151.6 (CH, $C_{3,3',7,7'}$), 146.8 (CH, $C_{9,9',11,11'}$), 144.2 (C_q , $C_{8,8'}$), 127.6 (CH, $C_{10,10',12,12'}$), 123.9 (CH, $C_{4,4',6,6'}$), 59.1 (CH_2 , $C_{2,2'}$), 33.0 (CH_2 , C_1).

99b:

1H -NMR (CD_3CN): 8.86 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $H_{3,3',7,7'}$), 8.80 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H, $H_{9,9',11,11'}$), 8.38 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H, $H_{10,10',12,12'}$), 7.82 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H, $H_{4,4',6,6'}$), 4.70 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H, $H_{2,2'}$), 2.71 (p, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_1).

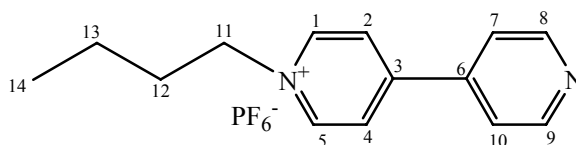
^{13}C -NMR (CD_3CN): 156.2 (C_q , $C_{5,5'}$), 152.7 (CH, $C_{3,3',7,7'}$), 146.7 (CH, $C_{9,9',11,11'}$), 142.8 (C_q , $C_{8,8'}$), 127.9 (CH, $C_{10,10',12,12'}$), 123.5 (CH, $C_{4,4',6,6'}$), 59.3 (CH_2 , $C_{2,2'}$), 33.4 (CH_2 , C_1).

Elementaranalyse:

$C_{23}H_{22}F_{12}N_4P_2$ (644.37 $g \cdot mol^{-1}$), $C_{23}H_{22}F_{12}N_4P_2 \times H_2O$ ber.: C: 41.70 H: 3.65 N: 8.46

gef.: C: 41.80 H: 3.44 N: 8.57

Schmelzpunkt: 258-264 °C

1-Butyl-[4,4']bipyridinyl-1-ium Hexafluorophosphat (101)

1.5 g (9.6 mmol, 2 eq) 4,4'-Bipyridin wurden mit 0.65 g (4.8 mmol) 1-Brombutan in 150 ml Toluol 24 h bei 100 °C gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit 50 ml Wasser aufgenommen. Es wurde 1.56 g (9.6 mmol, 2 eq) NH_4PF_6 zugegeben und aufgekocht. Nach längerem Stehen kristallisiert das Salz in Form von weißen Nadeln aus. Es wurde 0.5 g (1.39 mmol, 29 %) des Produktes erhalten. Die BF_4 -Salze sind wasserlöslich.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): 8.89 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{1,5}$), 8.87 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{7,10}$), 8.44 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{2,4}$), 7.87 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{8,9}$), 4.74 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, H_{11}), 2.15 (m, 2H, H_{12}), 1.48 (sx, $J = 7.5$ Hz, 2H, H_{13}), 1.02 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, H_{14}).

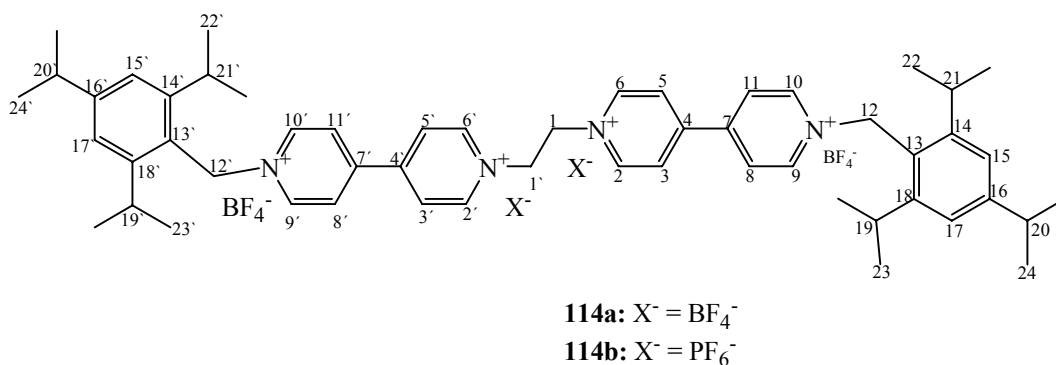
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3NO_2): 152.1 (CH, $\text{C}_{7,10}$), 145.7 (CH, $\text{C}_{1,5}$), 142.7 (C_q , $\text{C}_{3,6}$), 127.1 (CH, $\text{C}_{2,4}$), 122.7 (CH, $\text{C}_{8,9}$), 63.5 (CH_2 , C_{11}), 33.9 (CH_2 , C_{12}), 20.0 (CH_2 , C_{13}), 13.4 (CH_2 , C_{14}).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ ($358.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{F}_6\text{N}_2\text{P} \times \text{H}_2\text{O}$ ($376.28 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : ber.: C: 44.69 H: 5.09 N: 7.44

gef.: C: 44.47 H: 4.77 N: 7.56

Schmelzpunkt: 121-128 °C

1,1'-Bis(4,4'-dipyridinium-1'-methyl-14,16,18-triisopropylbenzol)ethan Tetrafluoroborat (114a)**114a:**

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): 9.10 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{2,2',6,6'}$), 8.86 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{9,9',10,10'}$), 8.57 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{3,3',5,5'}$), 8.53 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{8,8',11,11'}$), 7.20 (s, 4H, $\text{H}_{15,15',17,17'}$), 6.05 (s, 4H, $\text{H}_{12,12'}$), 5.39 (s, 4H, $\text{H}_{1,1'}$), 2.94 (m, 6H, $\text{H}_{19,19',20,20',21,21'}$), 1.20 (m, 36H, $\text{H}_{24,24'}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD): 150.1 (C_q , $\text{C}_{4,4',7,7'}$), 146.5 (CH, $\text{C}_{2,2',6,6'}$), 144.9 (CH, $\text{C}_{9,9',10,10'}$), 141.9 (C_q , $\text{C}_{14,14',16,16',18,18'}$), 138.2 (C_q , $\text{C}_{13,13'}$), 128.2 (CH, $\text{C}_{3,3',5,5'}$), 127.7 (CH, $\text{C}_{8,8',11,11'}$), 120.9 (CH, $\text{C}_{15,15',17,17'}$), 72.31 (CH_2 , $\text{C}_{12,12'}$), 60.5 (CH_2 , $\text{C}_{1,1'}$), 30.9, 30.3 (CH, $\text{C}_{19,19',20,20',21,21'}$), 23.6 (CH_3 , $\text{C}_{24,24'}$).

114b:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 9.05 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{2,2',6,6'}$), 8.71 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{9,9',10,10'}$), 8.47 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{3,3',5,5'}$), 8.36 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{H}_{8,8',11,11'}$), 7.30 (s, 4H, $\text{H}_{15,15',17,17'}$), 5.98 (s, 4H, $\text{H}_{12,12'}$), 5.26 (s, 4H, $\text{H}_{1,1'}$), 2.97 (m, 6H, $\text{H}_{19,19',20,20',21,21'}$), 1.19 (m, 36H, $\text{H}_{24,24'}$).

Elementaranalyse:

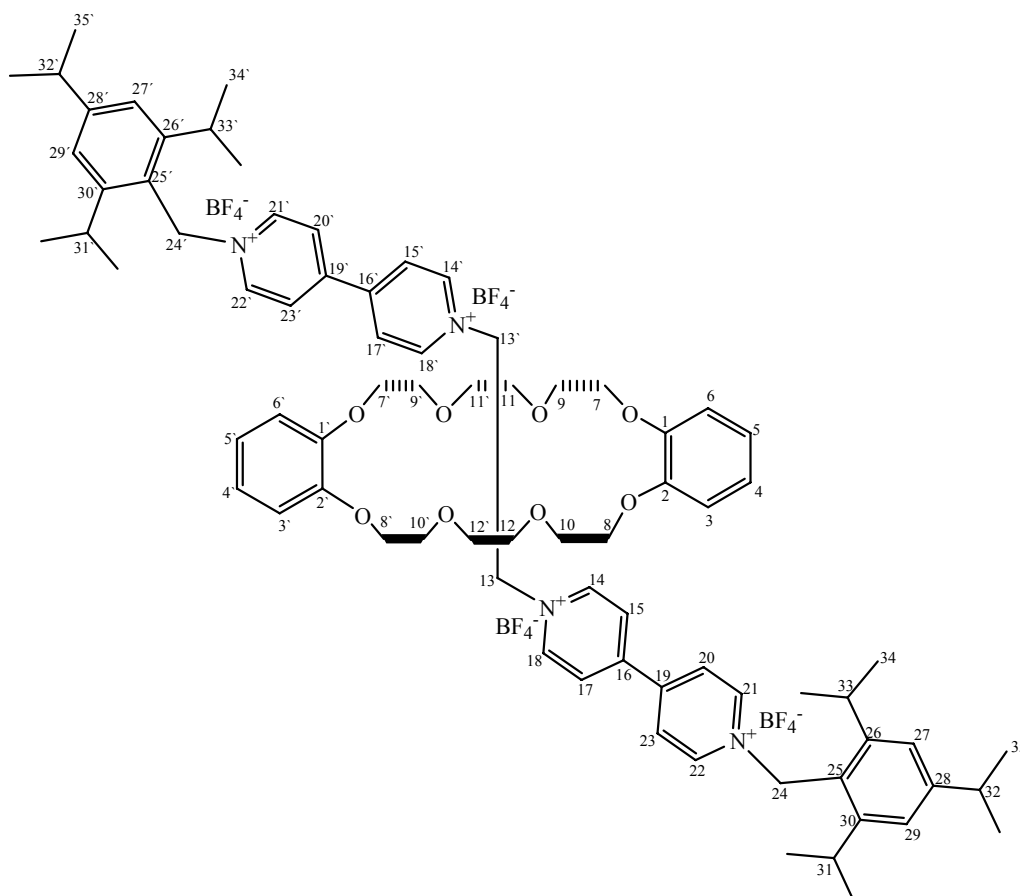
$\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{B}_4\text{F}_{16}\text{N}_4$ (1122.38 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: C: 57.79 H: 6.29 N: 4.99

gef.: C: 57.36 H: 6.02 N: 4.65

Schmelzpunkt: $>360^\circ\text{C}$

9.8. Rotaxansynthesen

Rotaxan mit Dibenzo-[24]-Krone-[8] (108)



0.1 g (0.19 mmol, 1 eq) 1,2-Bis(4,4'-dipyridinium)ethan Dibromid **97a** wurden in 5 ml Wasser gelöst. Parallel dazu wurden 0.15 g (0.33 mmol, 1.7 eq) Dibenzo-24-Krone-8 **59** in 5 ml Nitromethan gelöst. Die Lösungen wurden zusammen gemischt und dabei wurde 0.18 g (1.6 mmol, 8 eq) NaBF₄ zugegeben. Nach der Zugabe von allen Komponenten wurde eine schwache Farbänderung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde 10 Minuten bei RT gerührt, anschließend wurde 0.36 g (1.2 mmol, 6 eq) 1,3,5-Triisopropylbenzylbromid **111** zugegeben und 2 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde einrotiert. Der Rückstand wurde mit MTBE, Chloroform und Wasser aufgenommen, das unlösliche Feststoff wurde abfiltriert, getrocknet und aus Wasser 2 mal umkristallisiert. Man erhält 0.09 g (0.057 mmol, 30 %) sauberen rötlichen Rotaxan.

¹H-NMR (CD₃CN): 9.33 (d, J = 6.8 Hz, 4H, H_{14,14',18,18'}), 8.67 (d, J = 6.0 Hz, 4H, H_{21,21',22,22'}), 8.20 (d, J = 6.4 Hz, 4H, H_{20,20',23,23'}), 8.15 (d, J = 6.8 Hz, 4H, H_{15,15',17,17'}), 7.32 (s, 4H, H_{27,27',29,29'}), 6.65 (m, 4H, H_{3,3',6,6'}), 6.45 (m, 4H, H_{4,4',5,5'}), 5.98 (s, 4H, H_{24,24'}), 5.61 (s, 4H, H_{13,13'}), 4.02 (s, 24H, H_{7,7',8,8',9,9',10,10',11,11',12,12'}), 3.01 (m, 6H, H_{31,31',32,32',33,33'}), 1.22 (m, 36H, CH₃).

(CD₃OD): 9.73 (d, J = 7.1 Hz, 4H, H_{14,14',18,18'}), 9.29 (d, J = 6.7 Hz, 4H, H_{21,21',22,22'}), 8.70 (d, J = 6.7 Hz, 4H, H_{15,15',17,17'}), 8.61 (d, J = 7.2 Hz, 4H, H_{20,20',23,23'}), 7.59 (s, 4H, H_{27,27',29,29'}), 6.99 (m, 4H, H_{3,3',6,6'}),

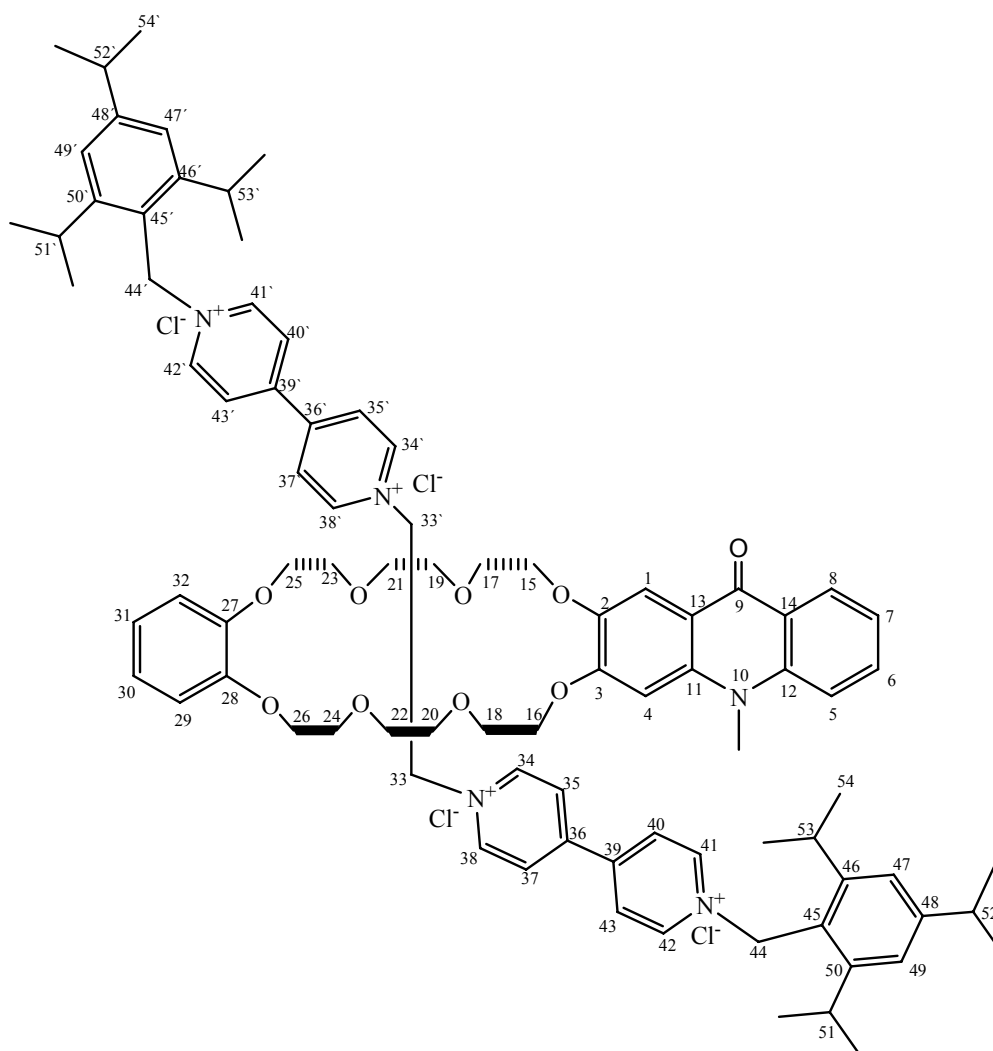
6.74 (m, 4H, H_{13,13'}), 6.41 (s, 4H, H_{24,24'}), 6.04 (s, 4H, H_{13,13'}), 4.37 (s, 24H, H_{7,7',8,8',9,9',10,10',11,11',12,12'}), 3.33 (m, 6H, H_{31,31',32,32',33,33'}), 1.55 (m, 36H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₃CN): 154.1 (C_q, C_{1,1',2,2'}), 151.5 (C_q, C_{19,19'}), 150.7 (C_q, C_{16,16'}), 150.5 (C_q, C_{26,26',28,28',30,30'}), 148.7 (C_q, C_{25,25'}), 148.3, (CH, C_{14,14',18,18'}), 145.9 (CH, C_{21,21',22,22'}), 128.6 (CH, C_{15,15',17,17'}), 127.4 (CH, C_{20,20',23,23'}), 124.3 (CH, C_{27,27',29,29'}), 122.9 (CH, C_{4,4',5,5'}), 114.1 (CH, C_{3,3',6,6'}), 72.7 (CH₂, C_{11,11',12,12'}), 71.1 (CH₂, C_{9,9',10,10'}), 69.2 (CH₂, C_{7,7',8,8'}), 59.9 (CH₂, C_{24,24'}), 58.7 (CH₂, C_{13,13'}), 35.9 (CH, C_{32,32'}), 31.4 (CH, C_{31,31',33,33'}), 25.0 (CH₃, C_{34,34'}), 24.7 (CH₃, C_{35,35'}).

Massenspektrum FTMS + p NSI m/e: C₇₈H₁₀₂N₄O₈B₄F₁₆ (1570.88 g·mol⁻¹): [Rotaxan⁴⁺+2xBF₄]²⁺ ber. 698.3872 gef. 698.3892, [Rotaxan⁴⁺+3xBF₄]⁺ ber. 1483.7780 gef. 1484.10 neg. [Rotaxan +1xBF₄]⁻ ber. 1657.6901 gef. 1657.64

Schmelzpunkt: 150- 159 °C

Rotaxan mit (2,3-(10-Methyl-acridin-9-on))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] (109)



0.1 g (0.19 mmol, 1.1 eq) 1,2-Bis(4,4'-dipyridinium)ethan Dibromid **97a** wurden in 6 ml Wasser gelöst. Parallel dazu wurden 0.1 g (0.17 mmol, 1 eq) (2,3-10-Methyl-acridin-9-on)(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] **74** in 6 ml Nitromethan gelöst. Die Lösungen wurden zusammen gemischt und dabei wurde 0.18 g (1.6 mmol, 8 eq) NaBF₄ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt, anschließend wurde 0.36 g (1.2 mmol, 6 eq) 1,3,5-Triisopropylbenzylbromid **111** zugegeben und 4 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde einrotiert. Der Rückstand wurde mit 200 ml Chloroform aufgenommen, das unlösliche Feststoff wurde abfiltriert, die Chloroformphase wurde einrotiert und der verbleibende Feststoff wurde mit MTBE 5-mal gewaschen, getrocknet und aus Wasser 2-mal umkristallisiert. Man erhält 0.1 g (0.066 mmol, 35 %) rötlichen Rotaxan.

mit BF₄⁻ als Gegenion:

¹H-NMR (CD₃CN): 9.35 (d, J = 5.7 Hz, 4H, H_{34,34'},_{38,38'}), 8.98 (d, J = 6.4 Hz, 4H, H_{41,41'},_{42,42'}), 8.60 (bs, 8H, H_{35,35'},_{37,37'},_{40,40'},_{43,43'}), 8.34 (d, J = 7.2 Hz, 1H, H₅), 7.93 (s, 1H, H₁), 7.88 (d, J = 3.4 Hz, 1H, H₈), 7.49 (m, 2H, H_{6,7}), 7.40 (s, 1H, H₄), 7.28 (s, 4H, H_{47,47'},_{49,49'}), 6.77 (m, 2H, H_{29,30}), 6.36 (m, 2H, H_{30,31}), 6.04 (s, 2H, H_{44,44'}), 5.66 (s, 6H, H_{33,33'}), 4.17 (s, 24H, H_{15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26}), 2.95 (m, 6H, H_{51,51'},_{52,52'},_{53,53'}), 1.22 (m, 36H, CH₃).

mit PF₆⁻ als Gegenion:

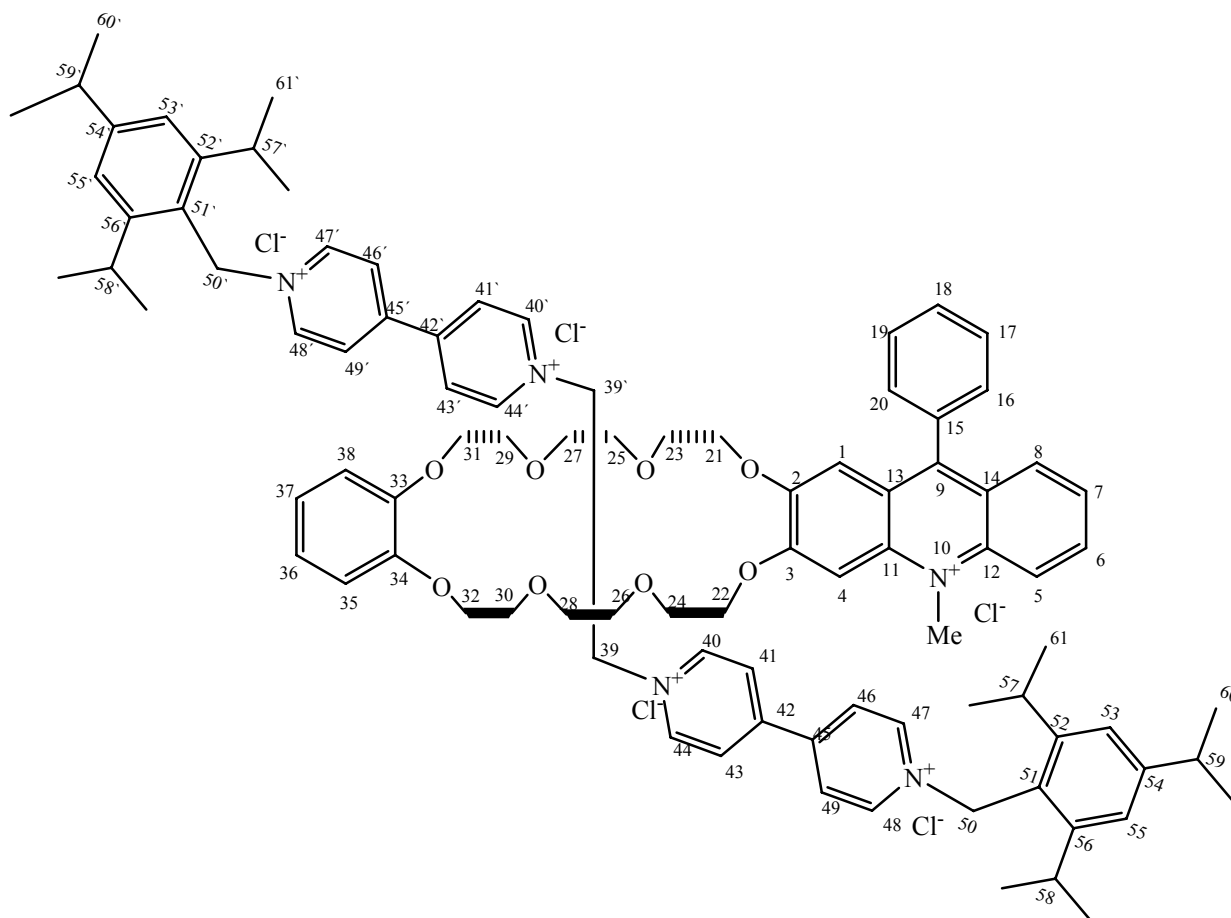
(CD₃CN): 9.33 (d, J = 6.8 Hz, 4H, H_{34,34'},_{38,38'}), 8.46 (d, J = 6.8 Hz, 4H, H_{41,41'},_{42,42'}), 8.31 (m, 1H, H₈), 8.20 (d, J = 6.8 Hz, 4H, H_{35,35'},_{37,37'}), 8.02 (d, J = 6.8 Hz, 4H, H_{40,40'},_{43,43'}), 7.88 (m, 1H, H₇), 7.76 (d, J = 9.42 Hz, H₅), 7.41 (s, 1H, H₁), 7.39 (m, 1H, H₆), 7.29 (s, 4H, H_{47,47'},_{49,49'}), 6.95 (s, 1H, H₄), 6.59 (m, 2H, H_{29,32}), 6.41 (m, 2H, H_{30,31}), 5.70 (s, 2H, H_{44,44'}), 5.62 (s, 6H, H_{33,33'}), 4.06 (s, 24H, H_{15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26}), 2.97 (m, 6H, H_{51,51'},_{52,52'},_{53,53'}), 1.17 (m, 36H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₃OD):

152.8 (C_q, C_{27,28}), 150.4 (C_q, C_{39,39'}), 150.1 (C_q, C_{36,36'}), 149.3, 149.0 (C_q, C_{2,3}), 148.8 (C_q, C_{46,46'},_{48,48'},_{50,50'}), 148.4 (C_q, C_{13,14}), 147.3 (C_q, C_{45,45'}), 145.0 (CH, C_{34,34'},_{38,38'}), 144.8 (CH, C_{41,41'},_{42,42'}), 129.2 (CH, C₆), 127.6 (CH, C_{35,35'},_{37,37'}), 127.2 (CH, C_{40,40'},_{43,43'}), 126.7 (CH, C_{47,47'},_{49,49'}), 122.8 (CH, C_{30,31}), 121.9 (CH, C₇), 121.4 (CH, C₄), 120.8 (CH, C₅), 117.2 (CH, C_{29,32}), 66.8 (CH₂, C_{15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26}), 57.2 (CH₂, C_{44,44'}), 56.1 (CH₂, C_{33,33'}), 33.7 (CH, C_{52,52'}), 29.5 (CH, C_{51,51'},_{53,53'}), 23.9 (CH₃, C_{54,54'}).

Massenspektrum FTMS + p NSI C₈₆H₁₀₇F₂₄N₅O₉P₄ (1933.6636 g·mol⁻¹): [Rotaxan⁴⁺+2PF₆]²⁺ ber. 820.1705 gef. 821.9100

Schmelzpunkt: 158-163°C

Rotaxan mit (2,3-(10-Methyl-9-phenyl-acridinium))(1',2'-phenyl)-[24]-Krone[8] Chlorid (112)


0.23 g (0.46 mmol, 3 eq) 1,2-Bis(4,4'-dipyridinium)ethan Dibromid **97a** wurden in 1 ml Wasser und 1 ml Nitromethan gelöst. Parallel dazu wurden 0.1 g (0.15 mmol, 1 eq) (2,3-10-Methyl-9-phenyl-9-methoxy-acridan)(1',2'-phenyl)-[29]-Krone[8] **95** in 1 ml Nitromethan gelöst. Die Lösungen wurden zusammengemischt und dabei wurde 0.18 g (1.6 mmol, 10 eq) NaBF₄ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt, anschließend wurde 0.27 g (0.9 mmol, 6 eq) 1,3,5-Triisopropylbenzylbromid **111** zugegeben und 4 Tage bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde einrotiert. Der Rückstand wurde 2-mal mit 50 ml MTBE gewaschen und abfiltriert. Der Feststoff wurde 5-mal mit Wasser unter Rückfluss gekocht und abfiltriert. Aus der wässrigen Phase fällt ein Niederschlag aus, der wurde abfiltriert und säulenchromatographisch (SiO₂, Acetonitril/Methanol/NH₄Cl_{ges.wässrig} 4/4/1 Rotaxan: R_f = 0.3, freie Ring R_f = 0.67) gereinigt. Man erhält 0.05g (0.03 mmol, 6.8 %) rötlichen Rotaxan.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): 9.47 (d, J = 5.3 Hz, 4H, H_{40,40',44,44'}), 9.14 (d, J = 4.5 Hz, 4H, H_{41,41',43,43'}), 8.90 (d, J = 8.6 Hz, 8H, H_{46,46',47,47',48,48',49,49'}), 8.79 (d, J = 9.0 Hz, 1H, H₅), 8.23 (t, J = 7.5 Hz, 1H, H₆), 8.10 (s, 1H, H₄), 7.71 (m, 5H, H_{7,17,18,19}), 7.58 (s, 1H, H₈), 7.41 (bs, 2H, H_{16,20}), 7.21 (s, 4H, H_{53,53',55,55'}), 6.88 (s, 1H, H₁), 6.70 (m, 2H, H_{35,38}), 6.38 (bm, 2H, H_{36,37}), 5.99 (d, J = 15.8 Hz, 2H, H_{50,50'}), 5.64 (d, J = 16.3 Hz, 2H, H_{50,50'}), 5.45 (d, J = 6.5 Hz, 4H, H_{39,39'}), 5.10 (s, 3H, N-CH₃), 5.03 (bs, 2H, H₂₂), 4.20 (bs, 4H, H_{31,32}), 4.05 (bs, 2H, H₂₁), 3.97 (s, 16H, H_{23,24,25,26,27,28,29,30}), 2.95 (m, 6H, H_{57,57',58,58',59,59'}), 1.08

(m, 36H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₃CN): 153.8 (C_q, C_{33,34}), 151.4 (C_q, C_{45,45'}), 150.2 (C_q, C_{42,42'}), 148.8 (C_q, C_{2,3}), 148.2 (CH, C_{40,40'}, C_{44,44'}), 148.2 (CH, C_{47,47'}, C_{48,48'}), 145.9 (CH, C₅), 132.9 (C_q, C₁₁), 132.3 (C_q, C₁₂), 131.7 (CH, C_{17,18,19}), 130.9 (CH, C_{16,20}), 129.2 (C_q, C₁₃), 129.0 128.9 (CH, C_{41,41'}, C_{43,43'}), 127.7 (C_q, C₁₄), 127.5 (CH, C_{46,46'}, C_{49,49'}), 124.2 (CH, C_{53,53'}, C_{55,55'}), 123.5 (CH, C₆), 122.9 (CH, C₇), 120.9 (CH, C_{36,37}), 117.0 (CH, C_{35,38}), 105.7 (CH, C₁), 101.3 (CH, C₄), 80.0 (CH, C₈), 72.5 (CH₂, C₂₂), 71.7 (CH₂, C_{25,26,27,28}), 69.4 (CH₂, C_{23,24,29,30}), 66.0 (CH₂, C_{21,31,3}), 59.9 (CH₂, C_{50,50'}), 58.7 (CH₂, C_{39,39'}), 41.5 (CH₃, N-CH₃), 33.8 (CH, C_{59,59'}), 31.4 (CH, C_{57,57'}, C_{58,58'}), 25.3 (CH₃, C_{61,61'}), 24.7 (CH₃, C_{60,60'}).

Massenspektrum FTMS + p NSI C₉₂H₁₁₂N₅O₈P₄F₂₄ (2139.6720 g·mol⁻¹): [Rotaxan⁵⁺ + 3PF₆]⁺² ber.: 924.8712 gef. 924.8711 [Rotaxan⁵⁺ + 3PF₆]⁺² ber. 389.9532 gef. 389.9534

Schmelzpunkt: 147-156°C

UV-Vis-Spektrum:

λ_{Max.} (Acetonitril) = 263 nm, 389 nm

10. Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347-1362.
- [2] D. Philp; J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242-1286.
- [3] G. Schill; H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Techn.* **1967**, *15*, 149.
- [4] C. Pugh; J. Bae; J. Scott; C. L. Wilkins, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8139-8152.
- [5] S. Lee; P. T. Engen; H. W. Gibson, *Macromolecules* **1997**, *30*, 337-343.
- [6] G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**, p.
- [7] E. A. Meyer; R. K. Castellano; F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1245-1287.
- [8] M. Brandl; M. S. Weiss; A. Jabs; J. Shnel; R. Hilgenfeld, *J. Mol. Biol.* **2001**, *307*, 357 - 377.
- [9] Y. Umezawa; S. Tsuboyama; H. Takahashi; J. Uzawa; M. Nishio, *Bioorg. Med. Chem.* **1999**, *7*, 2021 - 2026.
- [10] *Glossary of Terms used in Physical Organic Chemistry*, Pure Appl. Chem., **1994**, p. 1077.
- [11] H. Zipse; A. Schulz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2248 - 2294.
- [12] C. J. Bender, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 475.
- [13] J. C. Ma; D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303 - 1324.
- [14] D. A. Dixon; K. D. Dobbs; J. J. Valentini, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 13 435 - 13439.
- [15] K.S. Kim; P. Tarakeshwar; J.Y. Lee, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4145 - 4185.
- [16] N. Armaroli, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397-4408.
- [17] V. Balzani; M. Gómez-Lopez; J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405 - 414.
- [18] M. Ward, *Chem. Ind.* **1997**, *16*, 640 - 645.
- [19] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, Weinheim, **1995**, p. 124 -138;.
- [20] B. L. Feringa; W. F. Jager; B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267 - 8310.
- [21] H. Dürr, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 427 -445.
- [22] A. C. Benniston, *Chem. Soc. Rev.* **1996**.
- [23] H. Murakami; A. Kawabuchi; K. Kotoo; M. Kunitake; N. Nakashia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605-7606.
- [24] Q. C. Wang; D.-H. Qu; J. Ren; K. Chen; H. Tian, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2715-2719.
- [25] M. Cavallini; F. Biscarni; S. Leon; F. Zerbetto; G. Bottari; D. A. Leigh, *Science* **2003**, *531*, 2999.
- [26] E. M. Perez; D. T. F. Dryden; D. A. Leigh; G. Teobaldi; F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210 - 12211.
- [27] D. A. Leigh; E. M. Perez, *Chem. Commun.* **2004**, 2262-2263.
- [28] Y. Tokunaga; K. Akasaka; K. Hisada; Y. Shimomura; S. Kakuchi, *Chem. Commun.* **2003**, 2250 -

2251.

- [29] E. Cordova; R. A. Bissel; A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1033.
- [30] R. Ballardini; V. Balzani; M. T. Gandolfi; L. Prodi; M. Venturi; D. Philip; H. G. Ricketts; J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362.
- [31] L. Grubert; D. Jacobi; K. Buck; W. Abraham; C. Mügge; E. Krause, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3921-3932.
- [32] D. Leigh, www.rotaxane.net.
- [33] I. Willner; V. Pardo-Yissar; E. Katz; K. T. Ranjit, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 172 - 177.
- [34] S. Chia; J. Cao; J. F. Stoddart; J. I. Zink, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2513 - 2517.
- [35] N. Shipway; I. Willner, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 421 - 432.
- [36] I. Willner; E. Katz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1230 - 1269.
- [37] K. Kim; W. S. Jeon; J.-K. Kang; J. W. Lee; S. Y. Jon; T. Kim; K. Kim, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2395 - 2398.
- [38] W. L. Mock, *Top. Curr. Chem.* **1995**, *1*, 175.
- [39] Y. Luo; J. Perkins; H.-R. Tseng; T. Yamamoto; J. F. Stoddart; J. R. Heath, *Chem Phys Chem.* **2002**, *3*, 519 - 524.
- [40] H. Dürr; H. Bouas-Laurent, *Photochromism, Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- [41] E. Fischer, *Chemie in unserer Zeit*, **1975**, *9*, 85-95.
- [42] J. Falbe; M. Reglitz, *Römp-chemielexikon*, Thieme, Stuttgart, **1996**, p.
- [43] U. Pischel; W. Abraham; W. Schnabel; U. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1997**, 1383.
- [44] U. Pischel, *Diplomarbeit*, HU-Berlin, **1998**.
- [45] M. Freccero; M. Fagnoni; A. Albini, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1382-13190.
- [46] D. Vialaton; C. Richard, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2000**, *136*, 169-174.
- [47] J. A. Pincock; P. J. Wedge, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5587-5595.
- [48] S. Kobayashi; T. Kitamura; H. Taniguchi; W. Schnabel, *Chem. Lett.* **1983**, 1117.
- [49] C. Galli; P. Gentili; A. Guarnirei; S. Kobayashi; Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9292-9299.
- [50] S. L. Mecklenburg; E.F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5471.
- [51] M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2078.
- [52] L. E. Manring; K. S. Peters, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3516.
- [53] A. Misetic; M. K. Boyd, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 1653.
- [54] M. P. Coleman; M. K. Boyd, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 7911.
- [55] P. Wan; K. Yates; M. K. Boyd, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2881.
- [56] A.J. Ackmann; J. M. J. Frechet, *Chem. Commun.* **1996**, 605-606.

-
- [57] T.M. Grigoreva; V.L. Ivanov; M.G. Kuz'min, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 17, 423-428.
- [58] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91 -116.
- [59] N. Suzuki; Y. Kazui; T. Tsukamoto; M. Kato; Y. Izawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1519-1521.
- [60] P. Pictet, *Chem. Ber.* **1893**, 26, 1966.
- [61] F. Jensen, *J. Amer. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1051.
- [62] M. Ullmann, *Chem. Ber.* **1907**, 40, 2522.
- [63] Drosdow; Tschernzow, *Zh. Obshch. Khim.* **1951**, 21, 1710 - 1713.
- [64] M. Tamano; J. Koketsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 2577-2580.
- [65] S. Skonieczny, *Heterocycles* **1978**, 9, 1335-1344.
- [66] A. Ritchie, *Org. Synth.* **1942**, 22, 5.
- [67] Gleu et al., *Chem. Ber.* **1939**, 72, 1093 - 1098.
- [68] H. A. El-Sherief; A. E. Abdel-Rahman; A. M. Mahmoud, *J. Indian Chem. Soc.* **1983**, 55-57.
- [69] A. Edinger, *J. Prakt. Chem.* **1901**, 64, 192.
- [70] Jakubowitsch; Newjadomskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1947**, 18, 887 - 888.
- [71] Jakubowitsch; Newjadomskii, *Chem. Abstr.* **1949**, 232.
- [72] A. Royer, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1148 - 1150.
- [73] A. Willis, *J. Soc. Chem. Ind. London* **1946**, 65, 26.
- [74] C. Bianchini; V. D. Santo; A. Meli; S. Moneti; M. Moreno; W. Oberhauser; R. Psaro; L. Sordelli; F. Vizza, *J. Catal.* **2003**, 213, 47 - 62.
- [75] A. Rosowsky; V. Cody; N. Galitsky; H. Fu; A. T. Papoulis; S. F. Queener, *J. Med. Chem.* **1999**, 42, 4853 - 4860.
- [76] A. Srikrishna; T. J. Reddy; R. Viswajanani, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1631-1636.
- [77] J. E. Shaw; P. R. Stapp, *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, 24, 1477-1483.
- [78] C. Graebe, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1871**, 275, 158.
- [79] Boes, *Chem. Zentralbl. II* **1915**, 711.
- [80] A. Adrien; G. Reginald, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1946**, 706-713.
- [81] R. Faure; J.P. Galy; L.N. Gadi; J. Barbe, *Magn. Res. Chem.* **1989**, 27, 92-93.
- [82] J. Elguero; C. Marzin; A.R. Katritzky; P. Linda, *Adv. Heterocycl. Chem. Suppl.* **1** **1976**, 114.
- [83] R. M. Acheson; J. T. Robinson, *Journal of the Chemical Society* **1953**, 232-238.
- [84] A. Vichet; A.-M. Patellis; J.-P. Galy; A.-M. Galy; J. Barbe; J. Elguero, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5156-5161.
- [85] R. R. Smolders; Th. Blondiau; J. Hanuise et N. Voglet, *L'Ingenieur chimiste, LXIV* **1982**, 305, 79-88.

- [86] M. Tanaka; K. Csuri; I. Mucsi; J. Molnar; J. P. Galy; J. Barbe, *Heterocyclic Communications* **1996**, 2, 463-465.
- [87] K. C. Kshatriya; S. R. Patel; K. S. Nargund, *J. Univ. Bombay* **1946**, A15, 42.
- [88] F. Ullmann, *Chem. Ber.* **1903**, 36, 2382.
- [89] B. Wysocka-Skrzela; W. M. Cholody; A. Ledochowski, *Polish Journal of Chemistry* **1981**, 55, 2211-2214.
- [90] E. Hannig; E. Becke, *Pharmazie* **1975**, 30, 289-290.
- [91] A. Monge; F. J. Martinez-Crespo; L. Santamaria; S. Narro; A. Lopez de Cerain; E. Hamilton; A.J. Barker, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1994**, 31, 1455-1460.
- [92] W. B. F. R. W. Trautner, *Über 2-Methoxy-acridin*, **1933**, p. 1315-1318.
- [93] A.A. Goldberg, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1952**, 4368.
- [94] A. A. Goldberg; W. Kelly, *J. Am. Soc.* **1946**, 102.
- [95] F. Ullmann, *Chem. Ber.* **1905**, 38, 2120.
- [96] P.G. Sergeev, *J. Gen. Chem. USSR* **1931**, 279.
- [97] P.G. Sergeev, *Chem. Abstr.* **1932**, 26, 2184.
- [98] P. E. Weston; H. Adkins, *J. Am. Soc.* **1928**, 50, 859.
- [99] Bradsher, *Chem. Revs.* **1946**, 38, 494.
- [100] R.R. Smolders; Th. Blondiau; J. Hanuise; N. Voglet, *L'Ingenieur chimiste, LXIV* **1982**, 305, 79-87.
- [101] M. Tanaka; K. Csuri; I. Mucsi; J. Molnar; J.P. Galy; J. Barbe, *Heterocyclic Communications* **1996**, 2, 463-467.
- [102] Graebe; Lagodzinski, *Annalen* 269, 35-53.
- [103] Z. Ledochowski; B. Wysocka-Skrzela, *Roczniki Chemii, Ann. Soc. Chim. Polonorum* **1964**, 38, 225-227.
- [104] J.P. Gyly; J. Elguero; E. J. Vincent, *Synthesis* **1979**, 944-964.
- [105] J. H. Rothman; W. C. Still, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **1998**, 509-512.
- [106] F. Bolletta; D. Fabbri; M. Lombardo; L. Prodi; C. Trombini; N. Zaccheroni, *Organometallics* **1996**, 15, 2415-2417.
- [107] A.R. Katritzky; W.H. Ramer, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 852-856.
- [108] R.M. Acheson; E.C. Constable, *Chem. Comm.*, **1980**, 1065-1066.
- [109] P. Brillaud; Y. Maire; J.C. Maire; J. Ramiamanana, *New J. Chem.* **1995**, 19, 1009-1013.
- [110] I. Willner; M. Halpern, *Synthesis* **1978**, 177.
- [111] W. S. Lee; Y.-J. Yoon, *J. Heterocyclic Chem.* **2000**, 37, 1591-1595.
- [112] T. Watanabe; Y. Tanaka; K. Sekiya; Y. Akita; A. Ohta, *Synthesis* **1980**, 39- 41.

- [113] J. J. D'Amico; T. Sidney; R. H. Campbell; C. E. Twine, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3618-3625.
- [114] M. V. Reddington; A. M. Slawin; N. Spencer; J. F. Stoddart; C. Vicent; D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 9, 630-634.
- [115] M. V. Reddington; A. M. Z. Slawin; N. Spencer; J. F. Stoddart; C. Vicent; D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 9, 630-634.
- [116] D. Marquis; H. Bouas, *Liebigs Ann.* **1997**, 97-106.
- [117] M. Tashiro; T. Sumida; G. Fukata, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1156-1158.
- [118] I. G. Safanov; P. S. Baran; D. I. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 47, 8133-8136.
- [119] Kotlyra; Gorodnyuk; Grigorash; Chuprin, *Russian Journal of General Chemistry* **1998**, 68, 1135-1138.
- [120] S. MacMahon; R. Fong; P. S. Baran; W. I. Safonov; R. Stephen; D. I. Schuster, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5449 - 5455.
- [121] T. K. Nguyen; R. L. Dung, *New J. Chem.* **1999**, 23, 603-607.
- [122] K. F. Melandri; C. Cannizzo; M. Wakselman, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5811 - 5820.
- [123] M.-P. Teulade-Fichou; J.-P. Vigneron; J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry* **1994**, 5, 139-147.
- [124] A. Vichet; A.-M. Patellis; J.-P. Galy; A.-M. Galy; J. Barbe; J. Elguero, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5156-5161.
- [125] A. Marxer, *Helvetica Chimica Acta* **1965**, 572-580.
- [126] F. Kröhnke; H. L. Honig, *Liebigs. Ann. Chem.* **1956**, 600, 2215-2227.
- [127] F. Kröhnke; K. Ellegast, *Liebigs. Ann. Chem.* **1956**, 176-178.
- [128] A. Hantzsch; M. Kalb, *Ber. Dtsch. Chem* **1899**, 32, 3109.
- [129] J. G. Aston, *J. Amer. Chem. Soc.* **1931**, 43, 1448.
- [130] B. Zhou; K. Kano; S. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1988**, 1633- 1640.
- [131] S. Schmidt-Schäffer, *Dissertation*, **2004**.
- [132] M. L. Horng; K. Dahl; G. Jones II; M. Maroncelli, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 363- 370.
- [133] H. Bauer; F. Stier; Ch. Petry; A. Knorr; Ch. Stadler; H. A. Staab, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3255-3278.
- [134] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107.
- [135] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Stuttgart, **1992**.
- [136] M. I. Attalla; N. S. McAlpine; A. L. Summers, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1984**, 39, 74-78.
- [137] Knorr, *Chem.Ber.* **1889**, 22, 2084.
- [138] Knorr, *Chem.Ber.* **1897**, 30, 918.
- [139] Farrington; A. Ledwith; M. F. Stam, *Chem. Com.* **1969**, 259-260.

- [140] C. D. Clark; J. D. Debad; E. H. Yonemoto; T. E. Mallouk; A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10525-10531.
- [141] A. M. Elizarov; S.-H. Chiu; J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9175-9181.
- [142] H. D. H.-J. Schneider, *Wilcox in Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*, VCH, Weinheim, **1991**, p.
- [143] W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 167-170.
- [144] D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4044-4049.
- [145] R. E. Barrans; D. A. Dougherty, *Supramol. Chem.* **1994**, *4*, 121-130.
- [146] V. Wendel, *Dissertation, Neuartige Wirt-Gast-Komplexe basierend auf Cycloheptatrien - bausteinen*, HU-Berlin, **1998**, p.
- [147] P. L. Anelli; P. R. Ashton; R. Ballardini; V. Balzani; M. Delgado; M. T. Gandolfi; A. E. Kaifer; D. Philp, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193-218.
- [148] R. Castro; R. K. Nixon; J. D. Evanseck; A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7298-7303.
- [149] W. Abraham; L. Grubert; U. W. Grummt; K. Buck, *Chemistry* **2004**, *10*, 3562-3568.
- [150] M. -V. M. Artinaz-Diaz; N. Spencer; J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1991-1994.
- [151] P. R. Ashton; S. J. Langford; N. Spencer; J. F. Stoddart; A. J. P. White; D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1387-1388.
- [152] C. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [153] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [154] I. O. Sutherland, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 63-91.
- [155] P.R. Ashton; P.J. Campbell; E.J.T. Chrystal; P. Glink; S. Menzer, *Angew.Chem.* **1995**, *107*, 1997-2001.
- [156] N. Kihara; J-II Shin; Y. Ohga; T. Takata, *Chem.Lett.* **2001**, *6*, 592 - 594.
- [157] J. L. Sussman; M. Harel, *Science* **1991**, *253*, 872-879.
- [158] F. Huang; J.W. Jones; C. Slebodnick; H. W. Gibson, *J. Amer. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14458 - 14464.
- [159] J. A. W. S.J. Loeb, *Chem. Commun.* **1998**, 2757-2758.
- [160] J.C. Adrian; C.S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 678-680.
- [161] A. M. Elizarov; S.-H. Chiu; J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9175-9181.
- [162] K. Chichak; M. C. Walsh; N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2000**, 847-848.
- [163] J. A. W. S.J. Loeb, *Chem. Commun.* **2000**, 845-846.
- [164] E. Davidson, *Dalton Trans.* **2003**, 4319-4323.
- [165] P. Mamalis, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1962**, 3915-3926.
- [166] F. Kröhnke; H. L. Honig, *Chem. Ber.* **1957**, 2215-2225.

-
- [167] J. R. Platt, *J. chem. Physics* **1949**, 17, 484.
- [168] V. Zanker; E. Erhardt; F. Mader; J. Thies, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1966**, 48, 179-195.
- [169] H. B. Klevens; J. R. Platt, *J. chem. Physics* **1949**, 17, 470.
- [170] V. Zanker; E. Erhardt; J. Thies, *Z. Naturforsch. B Anorg. Chem. Org. Chem.* **1966**, 21 b, 102 - 108.
- [171] V. Zanker; B. Schneider, *Z. für Physikalische Chemie* **1969**, 68, 19- 29.
- [172] P. R. Asthon; D. Philip; N. Spencer; J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1677 - 1679.
- [173] J. W. Bunting; W. G. Meathrell, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 1965.
- [174] M. Suenaga; Y. Miyahara; N. Shimizu; T. Inazu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 95-96.
- [175] J. W. Bunting; S. F. Chew; B. Sudhir; Abhyankar and Yukiko Goda, *Can. J. Chem.* **1984**, 351-354.
- [176] C. W. Davies, *Ion Association*, Butterworth, London, **1962**, p.
- [177] A. Arduini; A. Pochini; A. Secchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2325 - 2334.
- [178] P. B. Savage; S. K. Holmgren; S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4069 - 4070.
- [179] R. Arnecke; V. Böhmer; R. Cacciapaglia; A. Dalla Cort; L. Mandolini, *Tetrahedron* **1997**, 53, 4901 - 4908.
- [180] K.-S. Jeong; K.-M. Hahn; Y. L. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3779 - 3782.
- [181] V. Böhmer; A. Dalla Cort; L. Mandolini, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1900 - 1902.
- [182] S. Bartoli; S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11908 -11909.
- [183] S. Bartoli; S. Roelens, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8307 - 8315.
- [184] G.G.Arduini; A. Pochini; A. Secchi; F. Ugozzoli, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8302 - 8308.
- [185] S. Roelens; R. Torriti, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 12443 - 12452.
- [186] S. J. Cantril; D. A. Fulton; A.M. Heiss; A.R. Pease; J. F. Stoddart; A. J. P. White; D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2274-2287.
- [187] S. J. Cantril; D. A. Fulton; A. M. Heiss; J. F. Stoddart; A. J. P. White; D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2274-2287.
- [188] W.-C. Hung; K.-S. Liao; Y.-Hung; S.-M. Peng; S.-H. Chiu, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4183-4186.
- [189] U. Kuckländer, *Acridine*, Houben-Weyl, p. 115-157.

11. Anhang

11.1. NMR-Titrationsen

Alle chemischen Verschiebungen der untersuchten Protonen sind in Hz angegeben.

Tabelle 6: Selbstkomplexierungsversuch von **76** (Chloroform [D], 300 K)

c [10 ⁻³ mol/l]									
3.1	2537.48	2528.44	2524.67	2439.15	2338.17	2216.10	2057.86	1558.28	1522.87
6.2	2510.73	2543.88	2534.84	2440.65	2337.80	2216.10	2058.99	1552.25	1515.33
9.4	2521.66	2542.38	2533.34	2440.28	2337.42	2215.35	2058.99	1557.15	1521.36
12.5	2519.77	2543.51	2534.47	2440.28	2337.42	2214.97	2057.49	1556.40	1520.60
18.7	2506.59	2548.41	2539.36	2442.16	2336.67	2214.97	2057.19	1550.75	1514.20
24.9	2515.25	2547.65	2538.61	2442.16	2336.67	2214.22	2058.11	1554.89	1518.72
31.2	2511.11	2549.91	2541.25	2442.91	2336.29	2213.84	2057.11	1553.38	1516.84
37.4	2510.73	2551.42	2542.38	2443.29	2335.91	2212.71	2056.36	1553.38	1516.46

Tabelle 7: Komplexierung von **84** mit Li⁺ (Acetonitril [D₃], 300 K, c_{Ring} = 9.37 · 10⁻² mol·l⁻¹)

c _{Li} /c _{Ring}									
0.0	2513,24	2382,41	2302,73	2184,24	1300,26	1266,75	1159,45	1124,03	1105,95
0.5	2515,22	2414,44	2307,06	2192,15	1338,03	1299,73	1163,97	1130,31	1116,87
1.0	2518,43	2435,91	2313,09	2197,67	1357,38	1320,58	1170,37	1132,80	1120,27
1.5	2521,16	2445,71	2316,29	2198,65	1366,92	1330,40	1173,77	1134,11	1121,40
2.0	2523,70	2458,14	2320,81	2200,29	1378,22	1343,08	1178,29	1136,02	1123,28
2.5	2525,02	2466,05	2321,50	2202,65	1385,69	1350,94	1181,68	1136,84	1124,03
3.0	2525,87	2470,95	2325,53	2203,56	1391,25	1356,84	1183,94	1137,29	1124,41

Tabelle 8: **59/99** (Acetonitril [D₃], 300 K, $c_{\text{Faden}} = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

R = [R]/[F]	α	β	γ	δ	N ⁺ -CH ₂ -	N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -
freie Faden	2665,36	2637,86	2511,64	2341,53	1400,95	803,79
0,86	2660,84	2644,26	2502,6	2333,81	1410,75	815,47
1,55	2658,58	2648,41	2489,41	2324,01	1416,40	831,29
2,82	2654,06		2465,30	2311,20	1425,82	852,01
3,62	2654,06		2457,39	2304,42	1429,59	866,33
5,11	2651,82	2657,82	2444,95	2297,26	1433,73	881,40
6,09	2651,04	2659,33	2497,8	2292,97	1435,61	882,91
7,82	2649,91	2661,59	2431,01	2288,22	1439,00	893,46
9,83	2648,41	2663,1	2423,86	2284,08	1441,64	897,98
11,78	2648,03	2633,1	2421,22	2279,56	1442,40	897,98

Tabelle 9: **59/99** (Nitromethan [D₃], 300 K, $c_{\text{Faden}} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

R = [R]/[F]	α	β	γ	δ	N ⁺ -CH ₂ -	N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -
freie Faden	2695,82	2663,80	2547,94	2361,63	1495,84	908,47
0,96	2705,62	2658,52	2519,50	2343,93	1503,38	930,33
1,91	2713,53	2654,00	2492,75	2324,34	1509,78	952,93
2,42	2715,04	2652,50	2482,95	2319,44	1510,91	960,47
2,83	2717,30	2651,74	2478,81	2316,43	1512,42	964,23
3,69	2719,18	2650,61	2470,52	2310,40	1513,55	970,64

Tabelle 10: **74/99** (Acetonitril [D₃], 300 K, $c_{\text{Faden}} = 4.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

R = [R]/[F]	α	β	γ	N ⁺ -CH ₂ -	N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -
freie Faden	2659,33	2637,86	2511,64	1400,95	803,79
1,53	2661,43	2661,43	2506,21	1421,14	810,79
3,60	2679,52	2648,62	2501,31	1435,46	831,51
3,97	2683,29	2647,12	2494,91	1438,47	831,89
4,87	2689,69	2643,34	2492,65	1444,12	831,89
6,30	2690,65	2640,71	2490,02	1448,85	832,51

Tabelle 11: **59/101** (Acetonitril [D₃], 300 K, $c_{\text{Faden}} = 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

R	α	β	γ	δ	N ⁺ -CH ₂	N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -	N ⁺ -(CH ₂) ₃ -CH ₃
0,65	2658,04	2624,51	2493,02	2337,42	1363,50	415,19	292,74
1,10	2657,29	2625,27	2490,76	2335,54	1363,50	141,44	291,99
1,72	2656,54	2626,40	2488,50	2333,65	1363,50	413,68	291,61
2,82	2655,03	2627,90	2483,98	2330,26	1363,87	412,18	290,48
3,34	2654,65	2632,80	2483,98	2330,26	1365,38	411,80	290,11
4,38	2652,77	2629,79	2477,2	2325,36	1363,50	409,92	288,60
5,25	2652,02	2630,92	2473,81	2323,10	1363,87	408,79	287,84
6,71	2650,13	2633,18	2468,16	2318,58	1363,87	407,28	286,34
7,62	2649,00	2633,55	2465,52	2316,32	1363,50	405,77	285,58
11,74	2645,23	2638,83	2452,33	2307,28	1363,87	401,63	282,19

Tabelle 12: **59/101** (Nitromethan [D₃], 300 K, $c_{\text{Faden}} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

R	α	β	γ	δ	N ⁺ -CH ₂	N ⁺ -CH ₂ -CH ₂ -	N ⁺ -(CH ₂) ₂ -CH ₂
1,00	2675,10	2660,41	2533,82	2361,26	1420,49	631,55	440,54
0,78	2677,36	2658,15	2524,77	2345,10	1419,74	631,94	438,28
1,07	2678,12	2657,39	2521,76	2352,22	1419,79	640,22	437,52
1,63	2680,00	2655,89	2515,73	2348,07	1418,89	643,61	436,02
3,23	2683,76	2652,50	2501,04	2337,90	1417,85	651,90	431,87

Tabelle 13: **59/61** (Chloroform [D], 300 K)

freie Faden	2710,87	2701,83	1599,81
2,00	2709,26	2700,97	1594,80
1,20	2709,30	2701,01	1596,35
2,90	2709,64	2700,98	1594,43
3,50	2708,55	2700,26	1593,34
4,40	2709,62	2700,58	1592,15
6,0	2709,65	2700,61	1591,05

11.2. Die K_a - und ΔG° -Werte des Pseudorotaxans P2 in Nitromethan [D₃] in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 14:

T [K]	$K_a \times 10^{-5} [\text{mol}^{-1}]$	$\Delta G^\circ [\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}]$
298	22	-8.7
308	10	-8.4
318	5	-8.3
328	2.6	-8.1
333	2.5	-8.1
343	1.1	-7.9
348	0.6	-7.6
353	0.5	-7.6

11.3. Kristallstrukturdaten

11.3.1. Kristallstruktur des Pseudorotaxans **P2**

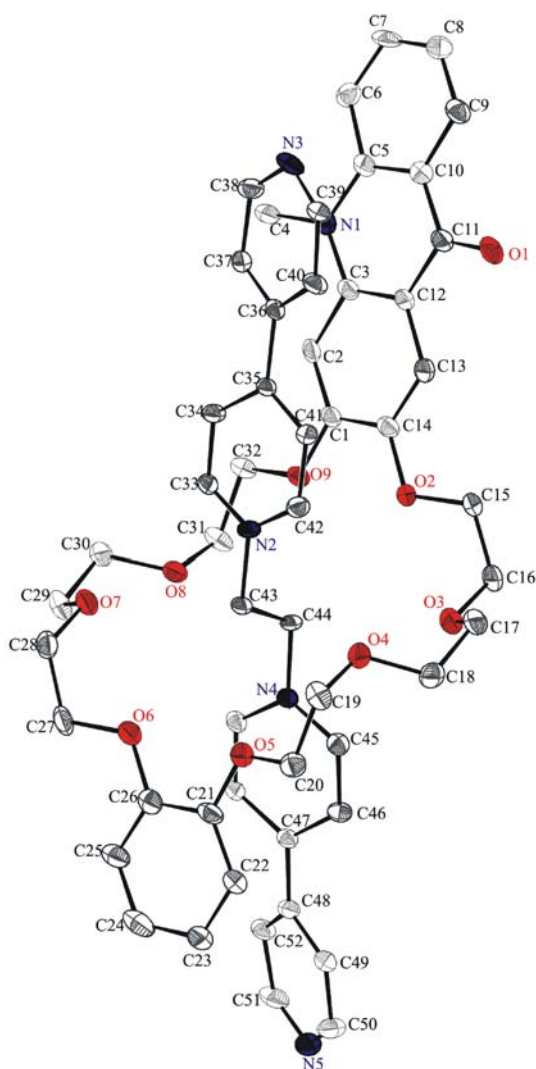


Tabelle 15: Crystal data and structure refinement for **P1**

Identification code	d:\x-data\orda7
Empirical formula	C ₅₄ H ₅₇ B ₂ F ₈ N ₅ O ₁₁
Formula weight	1125.67
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 11.742(3) Å alpha = 90 deg. b = 38.471(7) Å beta = 110.83(3) deg. c = 13.134(3) Å gamma = 90 deg.
Volume	5545(2) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.348 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.111 mm ⁻¹
F(000)	2344
Crystal size	0.28 x 0.28 x 0.24 mm

Theta range for data collection 2.91 to 25.25 deg.
 Limiting indices $-14 \leq h \leq 14$, $-46 \leq k \leq 46$, $-15 \leq l \leq 15$
 Reflections collected / unique 32113 / 9860 [R(int) = 0.2632]
 Completeness to theta = 25.25 98.3 %
 Max. and min. transmission 0.9739 and 0.9696
 Refinement method Full-matrix least-squares on F^2
 Data / restraints / parameters 9860 / 27 / 723
 Goodness-of-fit on F^2 0.717
 Final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0831$, $wR_2 = 0.1754$
 R indices (all data) $R_1 = 0.3236$, $wR_2 = 0.2519$
 Extinction coefficient 0.0002(2)
 Largest diff. peak and hole 0.610 and -0.410 e. \AA^{-3}

Tabelle 16: . Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **P2** U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6581(7)	689(2)	1669(7)	53(3)
C(2)	6939(7)	428(2)	1153(7)	59(3)
C(3)	6498(7)	74(2)	1148(7)	52(2)
C(4)	7731(9)	-111(2)	72(9)	86(3)
C(5)	6427(7)	-522(2)	616(7)	51(2)
C(6)	6700(7)	-796(2)	-3(8)	70(3)
C(7)	6244(10)	-1125(2)	1(9)	78(3)
C(8)	5536(9)	-1198(3)	590(10)	77(3)
C(9)	5232(8)	-953(2)	1159(8)	67(3)
C(10)	5633(8)	-601(2)	1181(7)	55(2)
C(11)	5294(8)	-344(2)	1775(9)	66(3)
C(12)	5731(7)	8(2)	1705(8)	55(2)
C(13)	5375(7)	287(2)	2276(7)	58(2)
C(14)	5784(8)	620(2)	2248(7)	55(2)
C(15)	4464(8)	835(2)	3113(9)	75(3)
C(16)	4014(8)	1165(3)	3368(9)	90(4)
C(17)	4726(9)	1190(3)	5366(10)	88(3)
C(18)	5527(9)	1407(2)	6275(8)	76(3)
C(19)	7615(9)	1507(2)	7396(9)	84(3)
C(20)	7829(9)	1894(2)	7394(8)	74(3)
C(21)	8861(9)	2304(2)	6687(8)	67(3)
C(22)	8362(8)	2579(2)	7091(9)	82(3)
C(23)	8778(9)	2917(3)	7026(9)	88(4)
C(24)	9653(11)	2966(3)	6544(10)	98(4)
C(25)	10136(9)	2694(2)	6121(8)	77(3)
C(26)	9719(9)	2362(3)	6189(9)	69(3)
C(27)	11141(8)	2119(3)	5436(9)	81(3)
C(28)	11545(8)	1770(3)	5194(9)	78(3)
C(29)	10860(8)	1761(3)	3277(9)	79(3)
C(30)	10102(8)	1568(2)	2294(9)	74(3)
C(31)	7949(9)	1492(2)	1189(8)	72(3)
C(32)	7722(8)	1105(2)	1094(8)	67(3)
C(33)	9052(7)	902(2)	4063(7)	49(2)
C(34)	9068(7)	552(2)	3869(7)	51(2)
C(35)	8423(7)	319(2)	4278(7)	47(2)
C(36)	8432(7)	-64(2)	4062(7)	47(2)
C(37)	8894(7)	-196(2)	3334(8)	59(3)
C(38)	8886(8)	-562(2)	3178(8)	65(3)
C(39)	8053(8)	-654(2)	4406(9)	67(3)
C(40)	7987(7)	-300(2)	4627(8)	70(3)
C(41)	7802(7)	455(2)	4882(7)	58(3)
C(42)	7810(7)	816(2)	5049(7)	58(2)

C(43)	8372 (7)	1411 (2)	4800 (7)	53 (2)
C(44)	7275 (7)	1543 (2)	3872 (7)	53 (2)
C(45)	6342 (7)	2061 (2)	4381 (7)	54 (2)
C(46)	6165 (7)	2411 (2)	4423 (7)	58 (3)
C(47)	6830 (7)	2642 (2)	4009 (7)	50 (2)
C(48)	6566 (7)	3024 (2)	3917 (8)	52 (2)
C(49)	6025 (7)	3175 (2)	4587 (9)	68 (3)
C(50)	5710 (8)	3527 (3)	4446 (10)	79 (3)
C(51)	6363 (9)	3580 (2)	3012 (9)	76 (3)
C(52)	6747 (7)	3227 (2)	3153 (8)	64 (3)
C(53)	7670 (7)	2499 (2)	3604 (7)	53 (2)
C(54)	7839 (7)	2148 (2)	3577 (7)	54 (2)
B(1)	8838 (9)	-548 (3)	-2162 (10)	70 (3)
B(2)	4257 (10)	2465 (4)	6165 (12)	185 (13)
F(1)	8741 (5)	-746 (2)	-3037 (5)	97 (2)
F(2)	9948 (5)	-383 (2)	-1813 (5)	123 (2)
F(3)	7928 (6)	-314 (2)	-2418 (7)	141 (3)
F(4)	8730 (6)	-755 (2)	-1362 (6)	129 (2)
F(5)	4115 (6)	2224 (2)	5462 (7)	150 (3)
F(6)	5350 (6)	2618 (2)	6449 (6)	146 (3)
F(7)	3414 (8)	2698 (2)	5783 (16)	410 (15)
F(8)	4042 (11)	2332 (5)	6988 (10)	449 (17)
N(1)	6889 (6)	-183 (2)	608 (6)	61 (2)
N(2)	8431 (6)	1026 (2)	4646 (6)	50 (2)
N(3)	8469 (7)	-788 (2)	3696 (7)	66 (2)
N(4)	7153 (6)	1933 (2)	3954 (6)	48 (2)
N(5)	5828 (7)	3719 (2)	3645 (9)	76 (3)
O(1)	4625 (6)	-404 (2)	2341 (6)	88 (2)
O(2)	5447 (5)	900 (1)	2711 (5)	62 (2)
O(3)	4834 (5)	1320 (2)	4353 (7)	89 (2)
O(4)	6785 (6)	1372 (2)	6377 (6)	83 (2)
O(5)	8503 (5)	1964 (2)	6702 (6)	72 (2)
O(6)	10124 (5)	2073 (2)	5780 (5)	72 (2)
O(7)	10758 (5)	1614 (2)	4222 (6)	75 (2)
O(8)	8835 (6)	1590 (1)	2232 (5)	67 (2)
O(9)	6982 (5)	1023 (1)	1732 (5)	59 (2)
O(10)	1955 (16)	-679 (3)	1368 (9)	354 (12)
O(11)	4198 (13)	-197 (3)	4147 (13)	274 (8)

Tabelle 17: Bond lengths [Å] and angles [deg] for **P2**.

C(1) - C(2)	1.358 (11)	C(25) - C(26)	1.382 (12)
C(1) - O(9)	1.364 (9)	C(25) - H(25)	0.9500
C(1) - C(14)	1.425 (11)	C(26) - O(6)	1.389 (11)
C(2) - C(3)	1.456 (10)	C(27) - O(6)	1.430 (10)
C(2) - H(2)	0.9500	C(27) - C(28)	1.496 (12)
C(3) - C(12)	1.371 (11)	C(27) - H(27A)	0.9900
C(3) - N(1)	1.388 (10)	C(27) - H(27B)	0.9900
C(4) - N(1)	1.430 (11)	C(28) - O(7)	1.416 (10)
C(4) - H(4A)	0.9800	C(28) - H(28A)	0.9900
C(4) - H(4B)	0.9800	C(28) - H(28B)	0.9900
C(4) - H(4C)	0.9800	C(29) - O(7)	1.407 (11)
C(5) - N(1)	1.413 (10)	C(29) - C(30)	1.481 (12)
C(5) - C(10)	1.416 (11)	C(29) - H(29A)	0.9900
C(5) - C(6)	1.436 (11)	C(29) - H(29B)	0.9900
C(6) - C(7)	1.375 (12)	C(30) - O(8)	1.463 (9)
C(6) - H(6)	0.9500	C(30) - H(30A)	0.9900
C(7) - C(8)	1.351 (13)	C(30) - H(30B)	0.9900
C(7) - H(7)	0.9500	C(31) - O(8)	1.445 (9)
C(8) - C(9)	1.328 (12)	C(31) - C(32)	1.509 (10)
C(8) - H(8)	0.9500	C(31) - H(31A)	0.9900

C(9) - C(10)	1.433(11)	C(31) - H(31B)	0.9900
C(9) - H(9)	0.9500	C(32) - O(9)	1.441(10)
C(10) - C(11)	1.401(12)	C(32) - H(32A)	0.9900
C(11) - O(1)	1.280(11)	C(32) - H(32B)	0.9900
C(11) - C(12)	1.462(11)	C(33) - N(2)	1.319(10)
C(12) - C(13)	1.453(11)	C(33) - C(34)	1.372(10)
C(13) - C(14)	1.372(10)	C(33) - H(33)	0.9500
C(13) - H(13)	0.9500	C(34) - C(35)	1.399(10)
C(14) - O(2)	1.365(9)	C(34) - H(34)	0.9500
C(15) - O(2)	1.451(9)	C(35) - C(41)	1.361(11)
C(15) - C(16)	1.462(11)	C(35) - C(36)	1.500(10)
C(15) - H(15A)	0.9900	C(36) - C(37)	1.355(11)
C(15) - H(15B)	0.9900	C(36) - C(40)	1.386(11)
C(16) - O(3)	1.438(10)	C(37) - C(38)	1.423(11)
C(16) - H(16A)	0.9900	C(37) - H(37)	0.9500
C(16) - H(16B)	0.9900	C(38) - N(3)	1.302(11)
C(17) - O(3)	1.469(11)	C(38) - H(38)	0.9500
C(17) - C(18)	1.487(12)	C(39) - N(3)	1.303(11)
C(17) - H(17A)	0.9900	C(39) - C(40)	1.404(11)
C(17) - H(17B)	0.9900	C(39) - H(39)	0.9500
C(18) - O(4)	1.441(9)	C(40) - H(40)	0.9500
C(18) - H(18A)	0.9900	C(41) - C(42)	1.403(10)
C(18) - H(18B)	0.9900	C(41) - H(41)	0.9500
C(19) - O(4)	1.444(10)	C(42) - N(2)	1.320(9)
C(19) - C(20)	1.508(11)	C(42) - H(42)	0.9500
C(19) - H(19A)	0.9900	C(43) - N(2)	1.498(9)
C(19) - H(19B)	0.9900	C(43) - C(44)	1.513(9)
C(20) - O(5)	1.426(10)	C(43) - H(43A)	0.9900
C(20) - H(20A)	0.9900	C(43) - H(43B)	0.9900
C(20) - H(20B)	0.9900	C(44) - N(4)	1.512(8)
C(21) - O(5)	1.376(10)	C(44) - H(44A)	0.9900
C(21) - C(26)	1.400(13)	C(44) - H(44B)	0.9900
C(21) - C(22)	1.403(12)	C(45) - N(4)	1.358(10)
C(22) - C(23)	1.400(13)	C(45) - C(46)	1.366(10)
C(22) - H(22)	0.9500	C(45) - H(45)	0.9500
C(23) - C(24)	1.398(15)	C(46) - C(47)	1.414(10)
C(23) - H(23)	0.9500	C(46) - H(46)	0.9500
C(24) - C(25)	1.395(14)	C(47) - C(53)	1.391(11)
C(24) - H(24)	0.9500	C(47) - C(48)	1.498(10)
C(48) - C(52)	1.346(11)	C(14) - C(13) - C(12)	120.4(9)
C(48) - C(49)	1.383(12)	C(12) - C(13) - H(13)	119.8
C(49) - C(50)	1.396(12)	O(2) - C(14) - C(13)	124.5(9)
C(49) - H(49)	0.9500	O(2) - C(14) - C(1)	116.1(7)
C(50) - N(5)	1.333(12)	C(13) - C(14) - C(1)	119.4(9)
C(50) - H(50)	0.9500	O(2) - C(15) - C(16)	109.4(7)
C(51) - N(5)	1.321(12)	O(2) - C(15) - H(15A)	109.8
C(51) - C(52)	1.422(11)	C(16) - C(15) - H(15A)	109.8
C(51) - H(51)	0.9500	O(2) - C(15) - H(15B)	109.8
C(52) - H(52)	0.9500	C(16) - C(15) - H(15B)	109.8
C(53) - C(54)	1.366(10)	H(15A) - C(15) - H(15B)	108.2
C(53) - H(53)	0.9500	O(3) - C(16) - C(15)	112.7(8)
C(54) - N(4)	1.365(9)	O(3) - C(16) - H(16A)	109.1
C(54) - H(54)	0.9500	C(15) - C(16) - H(16A)	109.1
B(1) - F(3)	1.347(9)	O(3) - C(16) - H(16B)	109.1
B(1) - F(1)	1.349(9)	C(15) - C(16) - H(16B)	109.1
B(1) - F(4)	1.358(10)	H(16A) - C(16) - H(16B)	107.8
B(1) - F(2)	1.373(9)	O(3) - C(17) - C(18)	107.5(8)
B(2) - F(5)	1.277(11)	O(3) - C(17) - H(17A)	110.2
B(2) - F(7)	1.296(12)	C(18) - C(17) - H(17A)	110.2
B(2) - F(8)	1.300(13)	O(3) - C(17) - H(17B)	110.2
B(2) - F(6)	1.338(10)	C(18) - C(17) - H(17B)	110.2
C(2) - C(1) - O(9)	124.4(9)	H(17A) - C(17) - H(17B)	108.5

C(2)-C(1)-C(14)	120.5(8)	O(4)-C(18)-C(17)	110.9(8)
O(9)-C(1)-C(14)	114.9(8)	O(4)-C(18)-H(18A)	109.5
C(1)-C(2)-C(3)	121.3(9)	C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2)	119.4	O(4)-C(18)-H(18B)	109.5
C(3)-C(2)-H(2)	119.4	C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
C(12)-C(3)-N(1)	122.7(8)	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.1
C(12)-C(3)-C(2)	118.1(9)	O(4)-C(19)-C(20)	114.4(8)
N(1)-C(3)-C(2)	119.2(9)	O(4)-C(19)-H(19A)	108.7
N(1)-C(4)-H(4A)	109.5	C(20)-C(19)-H(19A)	108.7
N(1)-C(4)-H(4B)	109.5	O(4)-C(19)-H(19B)	108.7
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(20)-C(19)-H(19B)	108.7
N(1)-C(4)-H(4C)	109.5	H(19A)-C(19)-H(19B)	107.6
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	O(5)-C(20)-C(19)	108.5(8)
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5	O(5)-C(20)-H(20A)	110.0
N(1)-C(5)-C(10)	121.8(8)	C(19)-C(20)-H(20A)	110.0
N(1)-C(5)-C(6)	120.7(9)	O(5)-C(20)-H(20B)	110.0
C(10)-C(5)-C(6)	117.4(8)	C(19)-C(20)-H(20B)	110.0
C(7)-C(6)-C(5)	120.6(10)	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.4
C(7)-C(6)-H(6)	119.7	O(5)-C(21)-C(26)	115.7(9)
C(5)-C(6)-H(6)	119.7	O(5)-C(21)-C(22)	122.7(11)
C(8)-C(7)-C(6)	120.8(10)	C(26)-C(21)-C(22)	121.5(9)
C(8)-C(7)-H(7)	119.6	C(23)-C(22)-C(21)	118.3(10)
C(6)-C(7)-H(7)	119.6	C(23)-C(22)-H(22)	120.8
C(9)-C(8)-C(7)	121.3(10)	C(21)-C(22)-H(22)	120.8
C(9)-C(8)-H(8)	119.4	C(24)-C(23)-C(22)	118.8(10)
C(7)-C(8)-H(8)	119.4	C(24)-C(23)-H(23)	120.6
C(8)-C(9)-C(10)	122.0(10)	C(22)-C(23)-H(23)	120.6
C(8)-C(9)-H(9)	119.0	C(25)-C(24)-C(23)	123.2(10)
C(10)-C(9)-H(9)	119.0	C(25)-C(24)-H(24)	118.4
C(11)-C(10)-C(5)	120.8(8)	C(23)-C(24)-H(24)	118.4
C(11)-C(10)-C(9)	121.5(10)	C(26)-C(25)-C(24)	117.6(11)
C(5)-C(10)-C(9)	117.7(9)	C(26)-C(25)-H(25)	121.2
O(1)-C(11)-C(10)	123.4(9)	C(24)-C(25)-H(25)	121.2
O(1)-C(11)-C(12)	120.4(9)	C(25)-C(26)-O(6)	122.4(11)
C(10)-C(11)-C(12)	116.2(10)	C(25)-C(26)-C(21)	120.5(10)
C(3)-C(12)-C(13)	120.2(8)	O(6)-C(26)-C(21)	117.0(9)
C(3)-C(12)-C(11)	121.1(9)	O(6)-C(27)-C(28)	108.6(8)
C(13)-C(12)-C(11)	118.6(9)	O(6)-C(27)-H(27A)	110.0
C(14)-C(13)-H(13)	119.8	C(28)-C(27)-H(27A)	110.0
O(6)-C(27)-H(27B)	110.0	C(41)-C(42)-H(42)	119.4
C(28)-C(27)-H(27B)	110.0	N(2)-C(43)-C(44)	107.0(6)
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.3	N(2)-C(43)-H(43A)	110.3
O(7)-C(28)-C(27)	114.7(8)	C(44)-C(43)-H(43A)	110.3
O(7)-C(28)-H(28A)	108.6	N(2)-C(43)-H(43B)	110.3
C(27)-C(28)-H(28A)	108.6	C(44)-C(43)-H(43B)	110.3
O(7)-C(28)-H(28B)	108.6	H(43A)-C(43)-H(43B)	108.6
C(27)-C(28)-H(28B)	108.6	N(4)-C(44)-C(43)	110.6(6)
H(28A)-C(28)-H(28B)	107.6	N(4)-C(44)-H(44A)	109.5
O(7)-C(29)-C(30)	110.8(8)	C(43)-C(44)-H(44A)	109.5
O(7)-C(29)-H(29A)	109.5	N(4)-C(44)-H(44B)	109.5
C(30)-C(29)-H(29A)	109.5	C(43)-C(44)-H(44B)	109.5
O(7)-C(29)-H(29B)	109.5	H(44A)-C(44)-H(44B)	108.1
C(30)-C(29)-H(29B)	109.5	N(4)-C(45)-C(46)	120.9(8)
H(29A)-C(29)-H(29B)	108.1	N(4)-C(45)-H(45)	119.6
O(8)-C(30)-C(29)	107.6(8)	C(46)-C(45)-H(45)	119.6
O(8)-C(30)-H(30A)	110.2	C(45)-C(46)-C(47)	119.5(8)
C(29)-C(30)-H(30A)	110.2	C(45)-C(46)-H(46)	120.2
O(8)-C(30)-H(30B)	110.2	C(47)-C(46)-H(46)	120.3
C(29)-C(30)-H(30B)	110.2	C(53)-C(47)-C(46)	117.5(7)
H(30A)-C(30)-H(30B)	108.5	C(53)-C(47)-C(48)	120.8(8)
O(8)-C(31)-C(32)	112.5(7)	C(46)-C(47)-C(48)	121.5(8)
O(8)-C(31)-H(31A)	109.1	C(52)-C(48)-C(49)	117.4(8)

C(32)-C(31)-H(31A)	109.1	C(52)-C(48)-C(47)	123.1(9)
O(8)-C(31)-H(31B)	109.1	C(49)-C(48)-C(47)	119.3(9)
C(32)-C(31)-H(31B)	109.1	C(48)-C(49)-C(50)	118.9(10)
H(31A)-C(31)-H(31B)	107.8	C(48)-C(49)-H(49)	120.5
O(9)-C(32)-C(31)	107.0(7)	C(50)-C(49)-H(49)	120.5
O(9)-C(32)-H(32A)	110.3	N(5)-C(50)-C(49)	123.0(10)
C(31)-C(32)-H(32A)	110.3	N(5)-C(50)-H(50)	118.5
O(9)-C(32)-H(32B)	110.3	C(49)-C(50)-H(50)	118.5
C(31)-C(32)-H(32B)	110.3	N(5)-C(51)-C(52)	120.4(10)
H(32A)-C(32)-H(32B)	108.6	N(5)-C(51)-H(51)	119.8
N(2)-C(33)-C(34)	120.6(8)	C(52)-C(51)-H(51)	119.8
N(2)-C(33)-H(33)	119.7	C(48)-C(52)-C(51)	121.5(10)
C(34)-C(33)-H(33)	119.7	C(48)-C(52)-H(52)	119.2
C(33)-C(34)-C(35)	120.9(8)	C(51)-C(52)-H(52)	119.2
C(33)-C(34)-H(34)	119.5	C(54)-C(53)-C(47)	122.0(8)
C(35)-C(34)-H(34)	119.5	C(54)-C(53)-H(53)	119.0
C(41)-C(35)-C(34)	116.8(7)	C(47)-C(53)-H(53)	119.0
C(41)-C(35)-C(36)	122.1(8)	N(4)-C(54)-C(53)	118.8(8)
C(34)-C(35)-C(36)	121.1(8)	N(4)-C(54)-H(54)	120.6
C(37)-C(36)-C(40)	117.0(8)	C(53)-C(54)-H(54)	120.6
C(37)-C(36)-C(35)	122.2(8)	F(3)-B(1)-F(1)	110.2(9)
C(40)-C(36)-C(35)	120.8(9)	F(3)-B(1)-F(4)	107.5(9)
C(36)-C(37)-C(38)	119.3(9)	F(1)-B(1)-F(4)	109.0(8)
C(36)-C(37)-H(37)	120.3	F(3)-B(1)-F(2)	110.3(8)
C(38)-C(37)-H(37)	120.3	F(1)-B(1)-F(2)	109.2(8)
N(3)-C(38)-C(37)	124.7(10)	F(4)-B(1)-F(2)	110.5(9)
N(3)-C(38)-H(38)	117.7	F(5)-B(2)-F(7)	109.7(11)
C(37)-C(38)-H(38)	117.7	F(5)-B(2)-F(8)	107.5(11)
N(3)-C(39)-C(40)	126.5(10)	F(7)-B(2)-F(8)	104.2(10)
N(3)-C(39)-H(39)	116.8	F(5)-B(2)-F(6)	112.7(9)
C(40)-C(39)-H(39)	116.8	F(7)-B(2)-F(6)	109.2(11)
C(36)-C(40)-C(39)	117.8(10)	F(8)-B(2)-F(6)	113.0(11)
C(36)-C(40)-H(40)	121.1	C(3)-N(1)-C(5)	117.2(8)
C(39)-C(40)-H(40)	121.1	C(3)-N(1)-C(4)	121.7(7)
C(35)-C(41)-C(42)	119.9(8)	C(5)-N(1)-C(4)	121.1(8)
C(35)-C(41)-H(41)	120.1	C(33)-N(2)-C(42)	120.7(7)
C(42)-C(41)-H(41)	120.1	C(33)-N(2)-C(43)	119.8(7)
C(42)-C(42)-H(42)	119.4	C(42)-N(2)-C(43)	119.5(8)
C(38)-N(3)-C(39)	114.7(8)	C(18)-O(4)-C(19)	112.6(8)
C(45)-N(4)-C(54)	121.3(7)	C(21)-O(5)-C(20)	115.5(8)
C(45)-N(4)-C(44)	119.1(7)	C(26)-O(6)-C(27)	117.5(8)
C(54)-N(4)-C(44)	119.6(7)	C(29)-O(7)-C(28)	113.1(7)
C(51)-N(5)-C(50)	118.5(9)	C(31)-O(8)-C(30)	114.3(7)
C(14)-O(2)-C(15)	114.8(7)	C(1)-O(9)-C(32)	116.0(7)
C(16)-O(3)-C(17)	115.3(8)		

Tabelle 18: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **P2**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	39(5)	44(5)	64(7)	-2(5)	2(5)	-4(4)
C(2)	33(5)	54(6)	79(7)	4(5)	6(5)	-7(4)
C(3)	49(6)	45(5)	50(6)	-4(5)	5(5)	-7(4)
C(4)	91(8)	47(6)	137(10)	-31(6)	63(7)	-22(5)
C(5)	47(5)	58(6)	34(6)	-5(4)	-4(4)	-6(4)
C(6)	57(6)	80(7)	66(7)	-15(6)	11(5)	10(5)
C(7)	92(8)	25(5)	94(9)	-7(5)	4(7)	6(5)
C(8)	79(8)	45(6)	106(10)	11(6)	32(7)	3(5)
C(9)	67(6)	51(6)	75(8)	11(5)	16(5)	-9(5)
C(10)	58(6)	53(6)	51(7)	6(5)	13(5)	0(4)

C(11)	50 (6)	52 (6)	81 (8)	-8 (6)	5 (5)	-4 (5)
C(12)	41 (5)	51 (6)	64 (7)	-11 (5)	7 (5)	-8 (4)
C(13)	41 (5)	63 (6)	60 (7)	-2 (5)	7 (4)	-1 (4)
C(14)	52 (6)	48 (6)	54 (7)	-7 (5)	6 (5)	-8 (4)
C(15)	48 (6)	55 (6)	123 (9)	-13 (6)	33 (6)	-15 (4)
C(16)	38 (6)	80 (7)	131 (11)	-21 (7)	4 (6)	-9 (5)
C(17)	82 (8)	74 (7)	130 (11)	-22 (7)	64 (7)	-27 (6)
C(18)	84 (8)	73 (7)	94 (9)	-1 (6)	60 (6)	-2 (6)
C(19)	76 (7)	82 (8)	90 (9)	-2 (6)	26 (6)	-17 (6)
C(20)	78 (7)	73 (7)	71 (8)	-8 (6)	29 (6)	-1 (5)
C(21)	63 (7)	46 (6)	69 (8)	-10 (5)	-5 (6)	-7 (5)
C(22)	66 (7)	61 (7)	117 (10)	-16 (6)	31 (6)	-15 (5)
C(23)	67 (7)	69 (7)	114 (10)	-28 (7)	15 (7)	-10 (6)
C(24)	93 (9)	54 (7)	100 (10)	9 (7)	-22 (7)	-15 (6)
C(25)	78 (7)	48 (6)	79 (8)	1 (5)	-2 (6)	-4 (5)
C(26)	52 (6)	61 (7)	69 (8)	5 (6)	-10 (6)	2 (5)
C(27)	53 (6)	90 (8)	99 (9)	-11 (7)	26 (6)	-31 (5)
C(28)	50 (6)	98 (8)	83 (8)	-23 (6)	21 (6)	-13 (5)
C(29)	68 (7)	82 (7)	87 (9)	4 (7)	27 (6)	-32 (5)
C(30)	73 (7)	62 (6)	106 (9)	-8 (6)	52 (6)	-18 (5)
C(31)	93 (7)	52 (6)	64 (7)	0 (5)	17 (6)	-26 (5)
C(32)	79 (7)	43 (5)	77 (8)	-8 (5)	25 (6)	-12 (5)
C(33)	47 (5)	38 (5)	61 (6)	4 (4)	20 (5)	-5 (4)
C(34)	62 (6)	36 (5)	59 (6)	-1 (4)	25 (5)	1 (4)
C(35)	38 (5)	32 (5)	60 (6)	-2 (4)	3 (4)	1 (3)
C(36)	39 (5)	33 (5)	59 (7)	11 (4)	7 (4)	-2 (4)
C(37)	42 (5)	49 (6)	81 (8)	-4 (5)	16 (5)	-2 (4)
C(38)	67 (6)	52 (6)	64 (7)	-16 (5)	8 (5)	4 (5)
C(39)	63 (6)	37 (5)	103 (9)	-10 (5)	33 (6)	-10 (4)
C(40)	67 (6)	36 (5)	95 (8)	1 (5)	17 (5)	-7 (4)
C(41)	53 (6)	42 (5)	83 (8)	-4 (5)	30 (5)	-2 (4)
C(42)	66 (6)	51 (6)	64 (7)	-6 (5)	33 (5)	0 (4)
C(43)	46 (5)	28 (4)	76 (7)	-2 (4)	11 (5)	2 (3)
C(44)	51 (5)	27 (4)	75 (7)	-6 (4)	15 (5)	8 (4)
C(45)	54 (6)	52 (6)	53 (6)	2 (5)	15 (5)	-2 (4)
C(46)	67 (6)	31 (5)	75 (7)	12 (4)	25 (5)	4 (4)
C(47)	48 (5)	35 (5)	56 (6)	4 (4)	5 (5)	1 (4)
C(48)	55 (5)	39 (5)	54 (7)	-4 (5)	11 (5)	-1 (4)
C(49)	63 (6)	44 (6)	99 (9)	-6 (5)	33 (6)	-11 (4)
C(50)	89 (7)	52 (6)	95 (9)	-12 (6)	32 (7)	10 (5)
C(51)	92 (8)	38 (6)	77 (9)	4 (5)	2 (6)	-7 (5)
C(52)	65 (6)	32 (5)	83 (8)	10 (5)	12 (5)	-1 (4)
C(53)	45 (5)	37 (5)	77 (7)	-2 (4)	21 (5)	-7 (4)
C(54)	44 (5)	38 (5)	70 (7)	11 (4)	7 (5)	-2 (4)
B(1)	55 (8)	65 (8)	91 (11)	-18 (8)	29 (7)	-9 (6)
B(2)	47 (10)	270 (30)	250 (30)	-180 (20)	79 (14)	-39 (13)
F(1)	114 (5)	92 (4)	100 (5)	-20 (4)	57 (4)	-38 (3)
F(2)	79 (4)	175 (6)	128 (6)	-40 (5)	50 (4)	-51 (4)
F(3)	91 (5)	113 (5)	228 (8)	-9 (5)	68 (5)	10 (4)
F(4)	146 (6)	130 (6)	138 (6)	10 (5)	84 (5)	-22 (4)
F(5)	167 (7)	121 (6)	205 (9)	-74 (6)	117 (6)	-59 (5)
F(6)	94 (5)	184 (7)	187 (8)	-79 (6)	84 (5)	-54 (5)
F(7)	109 (8)	120 (8)	860 (40)	-169 (14)	-7 (13)	16 (6)
F(8)	217 (13)	1000 (50)	229 (14)	-290 (20)	196 (12)	-270 (20)
N(1)	39 (4)	55 (5)	78 (6)	-5 (4)	9 (4)	-3 (3)
N(2)	53 (4)	24 (4)	69 (6)	0 (4)	18 (4)	7 (3)
N(3)	77 (6)	34 (4)	70 (6)	-1 (4)	6 (5)	-17 (4)
N(4)	47 (4)	29 (4)	65 (5)	4 (3)	18 (4)	0 (3)
N(5)	64 (5)	50 (5)	101 (8)	-3 (5)	14 (5)	8 (4)
O(1)	87 (5)	79 (5)	116 (6)	-12 (4)	60 (5)	-37 (4)
O(2)	46 (4)	58 (4)	83 (5)	-14 (3)	25 (3)	-8 (3)
O(3)	69 (4)	93 (5)	109 (7)	-38 (5)	37 (4)	-23 (4)

O (4)	66 (5)	71 (4)	120 (6)	-2 (4)	45 (4)	-4 (3)
O (5)	58 (4)	67 (4)	85 (5)	-3 (4)	18 (4)	-1 (3)
O (6)	65 (4)	60 (4)	86 (5)	-3 (4)	22 (4)	-11 (3)
O (7)	66 (4)	77 (4)	84 (5)	-14 (4)	31 (4)	-23 (3)
O (8)	75 (4)	55 (4)	76 (5)	-15 (3)	33 (4)	-13 (3)
O (9)	67 (4)	40 (3)	73 (5)	-3 (3)	30 (3)	-12 (3)
O (10)	560 (20)	138 (8)	151 (9)	58 (7)	-132 (12)	-245 (12)
O (11)	307 (14)	279 (15)	375 (19)	-183 (14)	290 (15)	-179 (12)

Tabelle 19: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **P2**.

	x	y	z	U(eq)
H (2)	7488	478	787	71
H (4A)	8365	47	521	103
H (4B)	7298	-3	-636	103
H (4C)	8107	-329	-37	103
H (6)	7199	-750	-419	84
H (7)	6430	-1304	-415	94
H (8)	5250	-1429	596	92
H (9)	4734	-1014	1565	81
H (13)	4855	239	2672	69
H (15A)	4763	688	3774	89
H (15B)	3795	709	2553	89
H (16A)	3891	1329	2756	108
H (16B)	3215	1127	3444	108
H (17A)	4983	943	5481	106
H (17B)	3871	1206	5328	106
H (18A)	5280	1654	6139	91
H (18B)	5433	1336	6965	91
H (19A)	8408	1387	7576	101
H (19B)	7291	1453	7977	101
H (20A)	7040	2018	7124	88
H (20B)	8291	1975	8143	88
H (22)	7757	2538	7401	98
H (23)	8472	3109	7304	106
H (24)	9933	3195	6504	117
H (25)	10729	2736	5797	92
H (27A)	11816	2235	6017	97
H (27B)	10904	2267	4776	97
H (28A)	12364	1794	5146	93
H (28B)	11621	1613	5811	93
H (29A)	11722	1756	3331	95
H (29B)	10594	2007	3215	95
H (30A)	10187	1671	1635	89
H (30B)	10364	1322	2345	89
H (31A)	8241	1568	604	87
H (31B)	7172	1614	1082	87
H (32A)	7293	1040	323	81
H (32B)	8503	977	1372	81
H (33)	9491	1057	3775	58
H (34)	9523	467	3452	61
H (37)	9220	-46	2932	71
H (38)	9207	-648	2657	78
H (39)	7766	-813	4815	80
H (40)	7648	-223	5146	83
H (41)	7363	307	5191	69
H (42)	7360	910	5459	69
H (43A)	9125	1524	4788	64
H (43B)	8286	1461	5508	64
H (44A)	7362	1485	3169	64

H(44B)	6530	1428	3893	64
H(45)	5892	1905	4653	65
H(46)	5600	2498	4728	69
H(49)	5871	3042	5133	81
H(50)	5397	3633	4944	94
H(51)	6492	3716	2460	92
H(52)	7141	3132	2697	77
H(53)	8141	2650	3337	64
H(54)	8422	2056	3302	65

Tabelle 20: Torsion angles [deg] for **P2**.

O(9) - C(1) - C(2) - C(3)	178.2(7)
C(14) - C(1) - C(2) - C(3)	1.7(12)
C(1) - C(2) - C(3) - C(12)	-1.6(12)
C(1) - C(2) - C(3) - N(1)	180.0(7)
N(1) - C(5) - C(6) - C(7)	-179.7(8)
C(10) - C(5) - C(6) - C(7)	-2.9(12)
C(5) - C(6) - C(7) - C(8)	-0.3(14)
C(6) - C(7) - C(8) - C(9)	1.7(16)
C(7) - C(8) - C(9) - C(10)	0.1(15)
N(1) - C(5) - C(10) - C(11)	-1.2(12)
C(6) - C(5) - C(10) - C(11)	-178.0(7)
N(1) - C(5) - C(10) - C(9)	-178.8(7)
C(6) - C(5) - C(10) - C(9)	4.5(11)
C(8) - C(9) - C(10) - C(11)	179.2(9)
C(8) - C(9) - C(10) - C(5)	-3.3(13)
C(5) - C(10) - C(11) - O(1)	-176.7(8)
C(9) - C(10) - C(11) - O(1)	0.8(14)
C(5) - C(10) - C(11) - C(12)	4.4(12)
C(9) - C(10) - C(11) - C(12)	-178.2(7)
N(1) - C(3) - C(12) - C(13)	178.6(7)
C(2) - C(3) - C(12) - C(13)	0.2(12)
N(1) - C(3) - C(12) - C(11)	1.0(13)
C(2) - C(3) - C(12) - C(11)	-177.4(7)
O(1) - C(11) - C(12) - C(3)	176.7(8)
C(10) - C(11) - C(12) - C(3)	-4.3(12)
O(1) - C(11) - C(12) - C(13)	-1.0(12)
C(10) - C(11) - C(12) - C(13)	178.1(7)
C(3) - C(12) - C(13) - C(14)	1.1(12)
C(11) - C(12) - C(13) - C(14)	178.8(8)
C(12) - C(13) - C(14) - O(2)	176.4(7)
C(12) - C(13) - C(14) - C(1)	-1.1(12)
C(2) - C(1) - C(14) - O(2)	-178.0(7)
O(9) - C(1) - C(14) - O(2)	5.2(10)
C(2) - C(1) - C(14) - C(13)	-0.3(12)
O(9) - C(1) - C(14) - C(13)	-177.1(7)
O(2) - C(15) - C(16) - O(3)	-74.2(11)
O(3) - C(17) - C(18) - O(4)	-62.9(10)
O(4) - C(19) - C(20) - O(5)	-69.1(10)
O(5) - C(21) - C(22) - C(23)	-179.2(9)
C(26) - C(21) - C(22) - C(23)	-2.5(15)
C(21) - C(22) - C(23) - C(24)	1.2(15)
C(22) - C(23) - C(24) - C(25)	0.1(16)
C(23) - C(24) - C(25) - C(26)	-0.1(15)
C(24) - C(25) - C(26) - O(6)	179.1(8)
C(24) - C(25) - C(26) - C(21)	-1.2(13)
O(5) - C(21) - C(26) - C(25)	179.5(7)
C(22) - C(21) - C(26) - C(25)	2.5(14)
O(5) - C(21) - C(26) - O(6)	-0.8(12)

C(22) - C(21) - C(26) - O(6)	-177.7(8)
O(6) - C(27) - C(28) - O(7)	73.0(11)
O(7) - C(29) - C(30) - O(8)	60.5(10)
O(8) - C(31) - C(32) - O(9)	75.1(9)
N(2) - C(33) - C(34) - C(35)	0.4(12)
C(33) - C(34) - C(35) - C(41)	-0.9(11)
C(33) - C(34) - C(35) - C(36)	179.6(7)
C(41) - C(35) - C(36) - C(37)	170.0(8)
C(34) - C(35) - C(36) - C(37)	-10.5(11)
C(41) - C(35) - C(36) - C(40)	-11.5(11)
C(34) - C(35) - C(36) - C(40)	168.0(7)
C(40) - C(36) - C(37) - C(38)	0.8(11)
C(35) - C(36) - C(37) - C(38)	179.3(7)
C(36) - C(37) - C(38) - N(3)	-0.6(13)
C(37) - C(36) - C(40) - C(39)	0.3(11)
C(35) - C(36) - C(40) - C(39)	-178.3(7)
N(3) - C(39) - C(40) - C(36)	-1.8(14)
C(34) - C(35) - C(41) - C(42)	1.3(12)
C(36) - C(35) - C(41) - C(42)	-179.2(7)
C(35) - C(41) - C(42) - N(2)	-1.3(13)
N(2) - C(43) - C(44) - N(4)	-179.2(7)
N(4) - C(45) - C(46) - C(47)	0.5(12)
C(45) - C(46) - C(47) - C(53)	-1.9(12)
C(45) - C(46) - C(47) - C(48)	172.7(8)
C(53) - C(47) - C(48) - C(52)	24.0(12)
C(46) - C(47) - C(48) - C(52)	-150.4(8)
C(53) - C(47) - C(48) - C(49)	-161.0(8)
C(46) - C(47) - C(48) - C(49)	24.5(11)
C(52) - C(48) - C(49) - C(50)	-0.6(12)
C(47) - C(48) - C(49) - C(50)	-175.9(7)
C(48) - C(49) - C(50) - N(5)	4.8(14)
C(49) - C(48) - C(52) - C(51)	-2.1(12)
C(47) - C(48) - C(52) - C(51)	173.0(7)
N(5) - C(51) - C(52) - C(48)	0.9(13)
C(46) - C(47) - C(53) - C(54)	1.4(12)
C(48) - C(47) - C(53) - C(54)	-173.3(7)
C(47) - C(53) - C(54) - N(4)	0.5(12)
C(12) - C(3) - N(1) - C(5)	2.3(11)
C(2) - C(3) - N(1) - C(5)	-179.4(7)
C(12) - C(3) - N(1) - C(4)	-177.2(8)
C(2) - C(3) - N(1) - C(4)	1.1(12)
C(10) - C(5) - N(1) - C(3)	-2.2(11)
C(6) - C(5) - N(1) - C(3)	174.4(7)
C(10) - C(5) - N(1) - C(4)	177.3(8)
C(6) - C(5) - N(1) - C(4)	-6.0(12)
C(34) - C(33) - N(2) - C(42)	-0.4(12)
C(34) - C(33) - N(2) - C(43)	-176.9(7)
C(41) - C(42) - N(2) - C(33)	0.8(12)
C(41) - C(42) - N(2) - C(43)	177.3(7)
C(44) - C(43) - N(2) - C(33)	89.8(8)
C(44) - C(43) - N(2) - C(42)	-86.7(9)
C(37) - C(38) - N(3) - C(39)	-0.7(13)
C(40) - C(39) - N(3) - C(38)	1.9(14)
C(46) - C(45) - N(4) - C(54)	1.6(12)
C(46) - C(45) - N(4) - C(44)	-177.0(7)
C(53) - C(54) - N(4) - C(45)	-2.0(11)
C(53) - C(54) - N(4) - C(44)	176.5(7)
C(43) - C(44) - N(4) - C(45)	-99.9(8)
C(43) - C(44) - N(4) - C(54)	81.6(9)
C(52) - C(51) - N(5) - C(50)	3.1(13)
C(49) - C(50) - N(5) - C(51)	-6.0(14)
C(13) - C(14) - O(2) - C(15)	-8.8(11)

C(1) - C(14) - O(2) - C(15)	168.8(7)
C(16) - C(15) - O(2) - C(14)	-167.9(7)
C(15) - C(16) - O(3) - C(17)	-83.2(10)
C(18) - C(17) - O(3) - C(16)	-173.2(7)
C(17) - C(18) - O(4) - C(19)	-165.8(8)
C(20) - C(19) - O(4) - C(18)	-84.1(10)
C(26) - C(21) - O(5) - C(20)	167.7(8)
C(22) - C(21) - O(5) - C(20)	-15.4(12)
C(19) - C(20) - O(5) - C(21)	-174.7(7)
C(25) - C(26) - O(6) - C(27)	9.9(12)
C(21) - C(26) - O(6) - C(27)	-169.8(8)
C(28) - C(27) - O(6) - C(26)	171.2(8)
C(30) - C(29) - O(7) - C(28)	174.9(8)
C(27) - C(28) - O(7) - C(29)	75.8(10)
C(32) - C(31) - O(8) - C(30)	85.7(9)
C(29) - C(30) - O(8) - C(31)	165.2(7)
C(2) - C(1) - O(9) - C(32)	7.4(11)
C(14) - C(1) - O(9) - C(32)	-175.9(7)
C(31) - C(32) - O(9) - C(1)	174.2(7)

11.3.1. Kristallstruktur des 10-Methyl-9-phenyl-acridinium Hexafluorophosphat 25d

Tabelle 21: Crystal data and structure refinement for **25d**.

Identification code	d:\x-data\orda6
Empirical formula	C ₂₀ H ₁₆ F ₆ N P
Formula weight	415.31
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P b c a
Unit cell dimensions	a = 13.320(2) Å alpha = 90 deg. b = 9.8269(15) Å beta = 90 deg. c = 26.873(4) Å gamma = 90 deg.
Volume	3517.4(9) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.569 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.223 mm ⁻¹
F(000)	1696
Crystal size	0.72 x 0.60 x 0.12 mm
Theta range for data collection	2.15 to 24.10 deg.
Limiting indices	-15<=h<=15, -11<=k<=11, -30<=l<=30
Reflections collected / unique	19427 / 2776 [R(int) = 0.0723]
Completeness to theta = 24.10	99.3 %
Max. and min. transmission	0.9738 and 0.8562
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2776 / 0 / 254
Goodness-of-fit on F ²	1.014
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1011
R indices (all data)	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1053
Largest diff. peak and hole	0.234 and -0.364 e.Å ⁻³

Tabelle 22: Atomic coordinates (x 10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å² x 10³) for **25d** U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8886(1)	2709(2)	6887(1)	21(1)
C(2)	8654(2)	3409(2)	7330(1)	28(1)
C(3)	7767(2)	4091(2)	7373(1)	29(1)
C(4)	7066(2)	4119(2)	6981(1)	27(1)
C(5)	7251(2)	3422(2)	6558(1)	25(1)
C(6)	8161(1)	2670(2)	6494(1)	21(1)
C(7)	8347(1)	1903(2)	6066(1)	20(1)
C(8)	9238(1)	1125(2)	6036(1)	21(1)
C(9)	9407(2)	169(2)	5646(1)	26(1)
C(10)	10265(2)	-581(2)	5629(1)	29(1)
C(11)	11016(2)	-374(2)	5990(1)	31(1)
C(12)	10887(1)	514(2)	6373(1)	28(1)
C(13)	9974(1)	1250(2)	6418(1)	21(1)
C(14)	10601(2)	2224(2)	7196(1)	31(1)
C(15)	7620(1)	1884(2)	5642(1)	22(1)
C(16)	7857(2)	2524(2)	5198(1)	30(1)
C(17)	7192(2)	2500(2)	4801(1)	37(1)
C(18)	6287(2)	1819(2)	4847(1)	38(1)
C(19)	6040(2)	1190(2)	5291(1)	36(1)
C(20)	6699(2)	1220(2)	5688(1)	28(1)
F(1)	4829(1)	2034(1)	6570(1)	46(1)
F(2)	3151(1)	1780(2)	6657(1)	53(1)
F(3)	3294(1)	-444(1)	6456(1)	45(1)
F(4)	4961(1)	-190(1)	6356(1)	49(1)
F(5)	4225(1)	422(2)	7082(1)	51(1)

F (6)	3900 (1)	1182 (2)	5938 (1)	47 (1)
N	9791 (1)	2055 (2)	6822 (1)	22 (1)
P	4061 (1)	800 (1)	6506 (1)	30 (1)

Tabelle 23: Bond lengths [Å] and angles [deg] for **25d**.

C (1) - N	1.377 (2)	C (4) - C (3) - H (3)	119.3
C (1) - C (2)	1.410 (3)	C (5) - C (4) - C (3)	120.00 (19)
C (1) - C (6)	1.431 (3)	C (5) - C (4) - H (4)	120.0
C (2) - C (3)	1.363 (3)	C (3) - C (4) - H (4)	120.0
C (2) - H (2)	0.9500	C (4) - C (5) - C (6)	121.08 (19)
C (3) - C (4)	1.406 (3)	C (4) - C (5) - H (5)	119.5
C (3) - H (3)	0.9500	C (6) - C (5) - H (5)	119.5
C (4) - C (5)	1.351 (3)	C (7) - C (6) - C (5)	121.84 (18)
C (4) - H (4)	0.9500	C (7) - C (6) - C (1)	120.10 (17)
C (5) - C (6)	1.430 (3)	C (5) - C (6) - C (1)	118.06 (17)
C (5) - H (5)	0.9500	C (6) - C (7) - C (8)	119.13 (17)
C (6) - C (7)	1.398 (3)	C (6) - C (7) - C (15)	121.22 (17)
C (7) - C (8)	1.413 (3)	C (8) - C (7) - C (15)	119.65 (17)
C (7) - C (15)	1.494 (3)	C (7) - C (8) - C (13)	119.44 (17)
C (8) - C (13)	1.423 (3)	C (7) - C (8) - C (9)	121.98 (18)
C (8) - C (9)	1.427 (3)	C (13) - C (8) - C (9)	118.52 (17)
C (9) - C (10)	1.360 (3)	C (10) - C (9) - C (8)	120.92 (19)
C (9) - H (9)	0.9500	C (10) - C (9) - H (9)	119.5
C (10) - C (11)	1.408 (3)	C (8) - C (9) - H (9)	119.5
C (10) - H (10)	0.9500	C (9) - C (10) - C (11)	119.72 (19)
C (11) - C (12)	1.360 (3)	C (9) - C (10) - H (10)	120.1
C (11) - H (11)	0.9500	C (11) - C (10) - H (10)	120.1
C (12) - C (13)	1.420 (3)	C (12) - C (11) - C (10)	121.58 (18)
C (12) - H (12)	0.9500	C (12) - C (11) - H (11)	119.2
C (13) - N	1.367 (3)	C (10) - C (11) - H (11)	119.2
C (14) - N	1.484 (2)	C (11) - C (12) - C (13)	119.94 (19)
C (14) - H (14A)	0.9800	C (11) - C (12) - H (12)	120.0
C (14) - H (14B)	0.9800	C (13) - C (12) - H (12)	120.0
C (14) - H (14C)	0.9800	N - C (13) - C (12)	120.98 (18)
C (15) - C (16)	1.386 (3)	N - C (13) - C (8)	119.99 (17)
C (15) - C (20)	1.396 (3)	C (12) - C (13) - C (8)	119.03 (18)
C (16) - C (17)	1.387 (3)	N - C (14) - H (14A)	109.5
C (16) - H (16)	0.9500	N - C (14) - H (14B)	109.5
C (17) - C (18)	1.384 (3)	H (14A) - C (14) - H (14B)	109.5
C (17) - H (17)	0.9500	N - C (14) - H (14C)	109.5
C (18) - C (19)	1.382 (3)	H (14A) - C (14) - H (14C)	109.5
C (18) - H (18)	0.9500	H (14B) - C (14) - H (14C)	109.5
C (19) - C (20)	1.382 (3)	C (16) - C (15) - C (20)	119.18 (19)
C (19) - H (19)	0.9500	C (16) - C (15) - C (7)	120.23 (18)
C (20) - H (20)	0.9500	C (20) - C (15) - C (7)	120.59 (17)
F (1) - P	1.5955 (14)	C (15) - C (16) - C (17)	120.6 (2)
F (2) - P	1.6014 (15)	C (15) - C (16) - H (16)	119.7
F (3) - P	1.5997 (14)	C (17) - C (16) - H (16)	119.7
F (4) - P	1.5947 (14)	C (18) - C (17) - C (16)	119.7 (2)
F (5) - P	1.6067 (15)	C (18) - C (17) - H (17)	120.2
F (6) - P	1.5850 (14)	C (16) - C (17) - H (17)	120.2
N - C (1) - C (2)	121.73 (17)	C (19) - C (18) - C (17)	120.1 (2)
N - C (1) - C (6)	119.06 (17)	C (19) - C (18) - H (18)	120.0
C (2) - C (1) - C (6)	119.21 (17)	C (17) - C (18) - H (18)	120.0
C (3) - C (2) - C (1)	120.10 (18)	C (20) - C (19) - C (18)	120.3 (2)
C (3) - C (2) - H (2)	119.9	C (20) - C (19) - H (19)	119.9
C (1) - C (2) - H (2)	119.9	C (18) - C (19) - H (19)	119.9
C (2) - C (3) - C (4)	121.42 (19)	C (19) - C (20) - C (15)	120.1 (2)
C (2) - C (3) - H (3)	119.3	C (19) - C (20) - H (20)	120.0
C (15) - C (20) - H (20)	120.0	F (6) - P - F (2)	89.98 (8)

C(13) - N - C(1)	121.74 (16)	F(4) - P - F(2)	179.39 (9)
C(13) - N - C(14)	118.33 (16)	F(1) - P - F(2)	90.07 (8)
C(1) - N - C(14)	119.93 (16)	F(3) - P - F(2)	89.84 (8)
F(6) - P - F(4)	90.19 (8)	F(6) - P - F(5)	179.67 (9)
F(6) - P - F(1)	90.59 (8)	F(4) - P - F(5)	90.04 (8)
F(4) - P - F(1)	90.52 (8)	F(1) - P - F(5)	89.17 (7)
F(6) - P - F(3)	90.78 (8)	F(3) - P - F(5)	89.46 (7)
F(4) - P - F(3)	89.57 (8)	F(2) - P - F(5)	89.79 (9)
F(1) - P - F(3)	178.62 (8)		

Tabelle 24: Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **25d**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	15 (1)	22 (1)	26 (1)	5 (1)	1 (1)	-2 (1)
C(2)	23 (1)	35 (1)	26 (1)	-2 (1)	-1 (1)	-4 (1)
C(3)	26 (1)	34 (1)	28 (1)	-7 (1)	5 (1)	0 (1)
C(4)	20 (1)	30 (1)	32 (1)	2 (1)	6 (1)	5 (1)
C(5)	18 (1)	29 (1)	27 (1)	4 (1)	-1 (1)	2 (1)
C(6)	17 (1)	21 (1)	25 (1)	4 (1)	2 (1)	-2 (1)
C(7)	14 (1)	22 (1)	25 (1)	5 (1)	2 (1)	-3 (1)
C(8)	16 (1)	23 (1)	24 (1)	3 (1)	3 (1)	-3 (1)
C(9)	21 (1)	30 (1)	26 (1)	1 (1)	3 (1)	-3 (1)
C(10)	27 (1)	29 (1)	31 (1)	-2 (1)	7 (1)	4 (1)
C(11)	21 (1)	35 (1)	37 (1)	4 (1)	5 (1)	9 (1)
C(12)	16 (1)	34 (1)	34 (1)	4 (1)	0 (1)	2 (1)
C(13)	15 (1)	20 (1)	27 (1)	3 (1)	3 (1)	-3 (1)
C(14)	17 (1)	41 (1)	34 (1)	-7 (1)	-7 (1)	0 (1)
C(15)	16 (1)	27 (1)	23 (1)	-2 (1)	1 (1)	3 (1)
C(16)	19 (1)	38 (1)	32 (1)	4 (1)	3 (1)	4 (1)
C(17)	35 (1)	50 (1)	25 (1)	5 (1)	2 (1)	13 (1)
C(18)	27 (1)	58 (2)	29 (1)	-8 (1)	-9 (1)	9 (1)
C(19)	20 (1)	48 (1)	40 (1)	-9 (1)	-5 (1)	-3 (1)
C(20)	21 (1)	38 (1)	26 (1)	0 (1)	0 (1)	-2 (1)
F(1)	32 (1)	49 (1)	58 (1)	16 (1)	-3 (1)	-12 (1)
F(2)	28 (1)	64 (1)	67 (1)	-12 (1)	7 (1)	8 (1)
F(3)	33 (1)	54 (1)	49 (1)	1 (1)	-4 (1)	-15 (1)
F(4)	28 (1)	50 (1)	71 (1)	22 (1)	10 (1)	13 (1)
F(5)	45 (1)	69 (1)	39 (1)	16 (1)	-8 (1)	-25 (1)
F(6)	48 (1)	54 (1)	38 (1)	12 (1)	-4 (1)	12 (1)
N	13 (1)	24 (1)	27 (1)	2 (1)	-3 (1)	-2 (1)
P	17 (1)	40 (1)	34 (1)	8 (1)	1 (1)	-1 (1)

Tabelle 25: Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **25d**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9116	3406	7599	34
H(3)	7619	4557	7673	35
H(4)	6464	4628	7015	33
H(5)	6767	3432	6297	29
H(9)	8914	54	5394	31
H(10)	10356	-1242	5375	35
H(11)	11627	-867	5966	37
H(12)	11407	643	6610	33
H(14A)	11244	2353	7026	37
H(14B)	10636	1410	7406	37
H(14C)	10457	3020	7404	37
H(16)	8481	2983	5165	36

H(17)	7356	2949	4499	44
H(18)	5836	1783	4574	45
H(19)	5414	736	5323	43
H(20)	6525	787	5992	34

Tabelle 26: Torsion angles [deg] for **25d**

N-C(1)-C(2)-C(3)	177.37(18)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-3.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-0.1(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	2.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.2(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	177.59(18)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1.8(3)
N-C(1)-C(6)-C(7)	4.1(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(7)	-175.52(17)
N-C(1)-C(6)-C(5)	-176.45(16)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	3.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-176.72(16)
C(1)-C(6)-C(7)-C(8)	2.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(15)	2.9(3)
C(1)-C(6)-C(7)-C(15)	-177.74(17)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	-6.6(3)
C(15)-C(7)-C(8)-C(13)	173.77(17)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	170.62(17)
C(15)-C(7)-C(8)-C(9)	-9.0(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.09(18)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	-1.8(3)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-2.6(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	3.3(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	0.6(3)
C(11)-C(12)-C(13)-N	174.04(18)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-5.1(3)
C(7)-C(8)-C(13)-N	3.9(3)
C(9)-C(8)-C(13)-N	-173.48(16)
C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	-177.02(17)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	5.6(3)
C(6)-C(7)-C(15)-C(16)	109.3(2)
C(8)-C(7)-C(15)-C(16)	-71.1(2)
C(6)-C(7)-C(15)-C(20)	-71.0(3)
C(8)-C(7)-C(15)-C(20)	108.6(2)
C(20)-C(15)-C(16)-C(17)	-0.4(3)
C(7)-C(15)-C(16)-C(17)	179.33(19)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.7(3)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.4(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-1.0(3)
C(18)-C(19)-C(20)-C(15)	-0.1(3)
C(16)-C(15)-C(20)-C(19)	0.7(3)
C(7)-C(15)-C(20)-C(19)	-178.9(2)
C(12)-C(13)-N-C(1)	-175.95(17)
C(8)-C(13)-N-C(1)	3.1(3)
C(12)-C(13)-N-C(14)	4.5(3)
C(8)-C(13)-N-C(14)	-176.39(17)
C(2)-C(1)-N-C(13)	172.54(18)
C(6)-C(1)-N-C(13)	-7.1(3)
C(2)-C(1)-N-C(14)	-7.9(3)
C(6)-C(1)-N-C(14)	172.40(17)

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich diese Dissertation selbständig und unter Verwendung der gemäß § 6 Absatz (3) der Promotionsordnung angegebenen Hilfen und Hilfsmittel angefertigt zu haben. Es wurden keine anderen als die aufgeführten Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Berlin, den 14. Februar 2005

Dipl. Chem. Marzena Orda-Zgadza